Chemie

in Beziehung

auf Leben, Kunst und Gewerbe.

In Form von Vorlesungen

bearbeitet

von

Dr. Franz Döbereiner.

Stuttgart,
Ad. Becher's Verlag.
1850.

Der angehende Chemiker

oder

Einleitung in die angewandte Chemie

mit Angabe

der interessantesten Experimente.

Zum Gebrauch

für Alle, welche sich mit der Chemie nach ihren Gesetzen und deren Anwendung im Leben beschäftigen oder bekannt machen wollen.

Von

Dr. Franz Döbereiner.

Zweite, völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Stuttgart,

Ad. Becher's Verlag (früher P. Balz'sche Buchhandlung).

1850.

Vorwort
zur ersten Bearbeitung.

Die meisten der über angewandte Chemie erschienenen Hand- und Lehrbücher sind für Solche berechnet, welche sich in einem reiferen Alter befinden und von denen gewisse chemische Vorkenntnisse zu erwarten sind, und handeln oft über Dinge so kurz, daß sie von denjenigen, welche keine chemische Schule durchgemacht haben oder sich in einem jüngeren Alter befinden, nicht verstanden werden können. Diesem Uebelstand wünscht nun der Verfasser, so weit es in seinen Kräften steht, durch die Herausgabe dieses Buches abzuhelfen. Da aber die Jugend durch die Aufzählung der großen Menge von Thatsachen leicht von einem weiteren Fortschreiten

in der Chemie abgehalten wird, so hat der Verfasser meist nur diejenigen hervorgehoben, die im Leben und Gewerbe sich darbieten, und dieselben durch die möglichst genaue Angabe der zur Verständigung nöthigen und leicht anzustellenden Experimente zu einer angenehmen Belehrung für die Jugend zu machen gesucht. Es ist aber auch das für den Gewerbsmann und Fabrikanten Nutzbare nicht übergangen worden, so daß jene, so weit diese Abtheilung die Gegenstände umfaßt, Belehrungen finden werden. Auch Lehrer der Chemie an Gewerbs- und Realschulen, welche bei meist unzureichenden Mitteln oft wegen der zur Belehrung nöthigen Experimente in Verlegenheit kommen können, werden hier den Weg vorgezeichnet finden, wie sie auf eine einfache und wohlfeile Weise jene anstellen können.

Für den Abschnitt der nichtmetallischen Stoffe befolgte der Verfasser den von der Verlagshandlung verlangten Plan; in dem folgenden Abschnitt aber mußte er diesen fast gänzlich verlassen, da er hierdurch zu compendiös geworden wäre. Wenn sich vorliegendes Werk einer guten Aufnahme zu

erfreuen hat, so soll alsbald eine zweite Abtheilung, enthaltend die Chemie der schweren Metalle, nachfolgen.

Halle, im September 1839.

Dr. Fr. Döbereiner.

Vorwort
zur zweiten Bearbeitung.

Es sind zehn Jahre verflossen, seit dieses Werk in seiner ersten Bearbeitung erschien und es fand trotz mancher Mängel eine so freundliche und günstige Aufnahme, daß bereits im Jahr 1842 von der Verlagshandlung das Verlangen an den Verfasser gestellt werden mußte, eine neue Auflage desselben zu bearbeiten. Da er jedoch eine vollständige Umarbeitung desselben beabsichtigte, aber noch mit Herausgabe seines Apothekerbuches beschäftigt war und andere eingegangene Verpflichtungen erledigen mußte, so konnte er damals dem Verlangen der Verlagshandlung nicht entsprechen, mußte vielmehr diese Umarbeitung für eine spätere Zeit verschieben.

In diesem Jahre war der Verfasser, trotz mancherlei zum Theil betrübender Abhaltungen, in den Stand gesetzt, diese Umarbeitung, welche in Folge einer Reihe von Vorlesungen vor einem gemischten Publikum in Halle bereits im Winter 1840 vorbereitet war, zu vollenden und zwar in einer Weise, daß das Werk noch mehr seinem Zweck entsprechen soll, als die erste Bearbeitung, indem er die Mängel desselben zu beseitigen, dagegen aber in denjenigen Gegenständen mehr Vollständigkeit und Ausdehnung zu geben suchte, welche die Chemie in den täglichen Erscheinungen darbietet, und der Verfasser darf hoffen, daß er dieses redlich zu erfüllen gesucht hat. Er will in dieser Beziehung den geneigten Leser nur auf die Abschnitte Sauerstoff und Kohlenstoff verweisen, worin die Verbrennungserscheinungen und die ihnen zu Grunde liegenden Gesetze in einer Weise dargestellt sind, daß sie selbst denjenigen Lesern, denen die Grundgesetze der Chemie nicht im Besonderen bekannt sind, eine unterhaltende Belehrung, aber auch die Ueberzeugung geben werden, daß Ansprüche auf eine allgemeinere Bildung in unserer Zeit nur durch eine gewisse Kenntniß der Chemie gerechtfertigt erscheinen. In den über

Wasser und atmosphärische Luft handelnden Abschnitten findet der Leser diejenigen Lehren der Physik erörtert und erläutert, welche mit denen der Chemie innigst zusammenhängen und deßhalb Jedem, der sich mit Chemie wissenschaftlich oder praktisch beschäftigen oder sich darin nur unterrichten will, bekannt sein müssen. In dem Abschnitte über die Erzzeuger sind in der neuen Bearbeitung zwei Stoffe aufgenommen worden, die sich in chemischer Beziehung dem Phosphor ganz analog verhalten, äußerlich aber durch ihre metallische Beschaffenheit ganz verschieden von demselben sind. Von diesen beiden Stoffen, dem Arsen und Antimon, ist ersteres einer ausführlicheren Erörterung, namentlich in Beziehung auf seine Erkennung, unterworfen worden, indem der Verfasser von der Ansicht sich leiten ließ, daß es auch für das ganze gebildete Publikum von Wichtigkeit sein müsse, diesen in den meisten seiner Verbindungen so ungemein giftigen Körper erkennen und auf eine leichte Art nachweisen, aber auch unschädlich machen zu können. In dem Abschnitte über die Kieszeuger sind beim Schwefelwasserstoff diejenigen Hülfsmittel und Erscheinungen angegeben worden,

welche zur Erkennung der wichtigsten Metalle in ihren Verbindungen erforderlich sind. Ein besonderer Abschnitt handelt über die wichtigsten Erzmetalle, welcher, um das Werk nicht zu umfangreich zu machen und dadurch dessen Preiß zu erhöhen, ganz kurz behandelt werden mußte und deßhalb sich nur auf das Vorkommen und die wichtigsten Verbindungen der interessantesten Metalle beziehen durfte.

Eine besondere Aufmerksamkeit hat der Verfasser der chemischen Experimentirkunst gewidmet und sich bemüht, den Weg anzuzeigen, wie selbst Diejenigen, denen nur wenige Mittel und Erfahrungen zu Gebote stehen, die erläuternden Experimente leicht und wenig kostspielig ausführen können. Leider konnte der ursprüngliche Plan dieser neuen Bearbeitung, nemlich Illustrationen, deren bereits eine große Anzahl in der im Anhang ausgeführten Weise vorbereitet waren, beizufügen, nicht ausgeführt werden, da dadurch das Werk noch mehr ausgedehnt und ungemein im Preiß erhöht worden wäre. Der Verfasser hat aber auch die Ansicht, daß dieser Mangel an Illu-

strationen seine sehr guten Seiten hat, indem dadurch das Handwerksmäßige in der chemischen Experimentirkunst beseitigt und der Anfänger in dieser Kunst zum Nachdenken hingeleitet wird, wie er irgend ein Experiment mit dem einfachsten, ihm zu Gebote stehenden Hülfsmittel ausführen kann, aber auch Abänderungen in der chemischen Experimentirkunst schon sehr häufig Veranlassung zu sehr wichtigen chemischen Entdeckungen und Verbesserungen in der technisch-chemischen Praxis gegeben haben und oft noch geben werden. Die Herren Luhme u. Comp. in Berlin haben alle Apparate, die zur chemischen Experimentirkunst erforderlich sind, zum Verkauf oder lassen sie billig und einfach anfertigen und sind gewiß erbötig, nach diesem Werk die verschiedenen Apparate in Bestellung zu nehmen und zweckmäßig auszuführen. Namentlich dürften derartige Bestellungen den Vorständen von Lehranstalten, in welchen Chemie in einem mehr oder minder großen Umfang gelehrt wird, zu empfehlen sein, da in manchen solcher Anstalten Lehrer für Chemie thätig sind, welche durch anderweitige wissenschaftliche Beschäftigungen bei ihrer Ausbildung so in Anspruch genommen wur-

den, daß sie die Chemie nur in der Theorie auffassen konnten.

Der wissenschaftliche Plan, welcher bei der Bearbeitung dieser Ausgabe befolgt wurde, ergiebt sich leicht aus der Reihenfolge der einzelnen Abschnitte; insbesonders ist die größte Rücksicht auf die Gruppirung der einfachen Stoffe nach ihren Analogien genommen, dann aber auch die Aufmerksamkeit auf die Erscheinungen hingeleitet worden, welche der Contactwirkung zugeschrieben werden; hierbei war es ganz unumgänzlich nothwendig, in das Gebiet der organischen Chemie zu streifen, worin sich die wichtigsten dieser Erscheinungen darbieten.

Der Verfasser darf wohl den Wunsch aussprechen, daß diese Bearbeitung dieselbe günstige Aufnahme bei dem größeren Publikum und in Lehranstalten finden wird, wie die erste, und die Hoffnung hegen, daß er durch dieselbe einen kleinen Beitrag zur Ausbreitung und Vermehrung chemischer Kenntnisse im größeren Publikum geliefert hat und der Chemie die Stellung zu erwirken

sucht, die sie in der allgemeinen Menschenbildung in Anspruch nehmen muß. Die Anerkennung dieses Bestrebens wird den Verfasser weiter aufrecht erhalten, seine Wirksamkeit zum Besten seiner Mitbürger zu äußern und er muß es der Zukunft überlassen, ob er irgend in einer anderen Weise für jahrelange Mühseligkeiten und Drangsale eine Entschädigung finden wird.

Jena, im Oktober 1849.

Dr. Franz Döbereiner.

Inhaltsverzeichniß.

Vierte Vorlesung.

Fünfte Vorlesung.

Sechste Vorlesung.

Siebente Vorlesung.

Ueber den Wasserstoff. S. 68—93.

Achte Vorlesung.

Ueber das Wasser. S. 93—127.

Neunte Vorlesung.

Ueber den Stickstoff und seine Verbindungen. S. 127—160.

***

Zehnte Vorlesung.

Ueber die atmosphärische Luft und die allgemeinen Eigenschaften der Luftarten. S. 160—196.

Elfte und zwölfte Vorlesung.

Ueber den Kohlenstoff und dessen Verbindungen und über die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper. S. 196—269.

Schluß der elften und zwölften Vorlesung.

Dreizehnte und vierzehnte Vorlesung.

Funfzehnte und sechzehnte Vorlesung.

Ueber die Kieszeuger. S. 330—377.

Siebenzehnte und achtzehnte Vorlesung.

Ueber die Erzzeuger. S. 377—428.

Neunzehnte Vorlesung.

Zwanzigste Vorlesung.

Ueber die Verbindungen der Alkalimetalle.

S. 442—481.

Schluß der zwanzigsten Vorlesung.

Ueber das Ammonium und dessen Verbindungen.

S. 481—486.

Einundzwanzigste Vorlesung.

Ueber die Verbindungen der Erdalkalimetalle.

Schluß der einundzwanzigsten Vorlesung.

Ueber die Verbindungen des Magnesiums.

S. 511—517.

Zweiundzwanzigste Vorlesung.

Ueber die Verbindungen der Erdmetalle.

S. 517—523.

Dreiundzwanzigste Vorlesung.

Ueber die Erzmetalle. S. 529—544.

Anhang.

Abbildung und Beschreibung einiger chemischer und physikalisch-chemischer Apparate. S. 545—552.

Erste Vorlesung.

Einleitung.

Die Umänderungen, welche man durch die Einwirkung verschiedenartiger Einflüsse an den Naturkörpern wahrnimmt und die sich durch die gänzliche oder theilweise Vernichtung der ursprünglichen Eigenschaften kund geben, heißen die chemischen Veränderungen und der Akt dieser Veränderung der chemische Vorgang oder chemische Proceß. Solche Veränderungen kann man fortwährend beobachten; verbrennt man Holz an der Luft, so verschwindet dieses bald bis auf einen erdigen Rückstand, der unter dem Namen Asche bekannt ist und bei weitem weniger wiegt, als das Holz; der übrige Theil desselben ist durch einen in der Luft enthaltenen Körper in flüchtige und (bei vollständiger Verbrennung) unsichtbare Substanzen verwandelt worden, die sich aber schon durch diese Eigenschaften hinreichend von dem Holz unterscheiden. Bringt man Holz in lufthaltiges Wasser oder feuchte Erde, wie z. B. Pfähle bei Wasser- und Landbauten, so wird nach Jahren die Beobachtung gemacht, daß der in das Wasser oder in die feuchte Erde ragende Theil der Pfähle mehr oder minder zerstört ist und endlich gänzlich verschwindet. Auch hier ist es derselbe Bestandtheil der Luft, welcher bei der Verbrennung thätig ist, der die Zerstörung bedingt und dieselben Producte erzeugt, nur daß jene wegen der niedrigen Temperatur äußerst langsam stattfindet.

Chemische Veränderung der Naturkörper.

Veränderung des Holzes an der Luft: bei erhöhter Temperatur,

bei niedriger Temperatur.

Veränderung des Eisens an der Luft: beim Glühen.

Läßt man in einer Schmiede Eisen an der Luft bis zum starken Glühen erhitzen, so bedeckt es sich an der glühenden Stelle mit einer Haut, welche beim Hämmern in grauschwarzen Blättern, als Hammerschlag, abspringt und sich so oft erneuert, als das Eisen geglüht und gehämmert wird, bis dieses gänzlich darin verwandelt worden ist. Dem Holz ganz analog verhält sich das Eisen an feuchter Luft, nur daß das Produkt sichtbar ist. Wird nämlich Eisen in Form von Feilspänen mit Wasser übergossen und an der Luft unter öfterem Umrühren längere Zeit stehen gelassen, so verwandelt es sich nach und nach in ein schwarzes Pulver, welches derselbe Körper ist, der sich beim Glühen des Eisens bildet. Läßt man hingegen mehr Luft und weniger Wasser, d. h. nur eine feuchte Luft auf das Eisen wirken, so greift, wenn auch nur langsam, der verändernde Bestandtheil der Luft tiefer auf das Eisen ein; es bildet sich anfangs nur stellenweise eine rothbraune Haut; welche als Rost bekannt ist, bis nach langer Einwirkung endlich das Eisen gänzlich in diese Substanz verwandelt wird.

bei niedriger Temperatur.

Eigenschaften des ursprünglichen und veränderten Eisens.

Es mag nun diese Umänderung der Naturkörper in kürzerer oder längerer Zeit geschehen sein, so giebt sie sich, außer der Veränderung der Form, der Farbe, des Geruches und Geschmackes (wenn die ursprünglichen oder veränderten Körper riechend oder schmeckend sind) insbesonders durch die veränderten chemischen Eigenschaften und durch das (bei einfachen Körpern) vermehrte Gewicht kund, in welcher Beziehung das Eisen in seinem ursprünglichen und in dem durch den Einfluß der Hitze oder in dem durch die vereinigte Wirkung der Luft und des Wassers veränderten Form ein augenfälliges Beispiel giebt. Wenn man das Eisen oder seine durch die genannten Einflüsse gebildeten Produkte mit einer lösend wirkenden Säure, z. B. mit wässeriger Schwefelsäure, in Berührung bringt, so wird man verschiedene Erscheinungen wahrnehmen; das reine Eisen löst sich nämlich unter Aufbrausen, d. h. unter Entwicklung einer Luftart, die unter dem Namen Wasserstoffgas bekannt ist, und mit hellgrüner Farbe, der Hammerschlag und der schwarze pulverige Körper, so wie der Rost ohne dieses Aufbrausen

auf; die Lösung der beiden ersteren Körper hat eine mehr oder minder bräunlich oder gelblichgrüne, die des letzteren eine gelbbraune Farbe. In diesen Lösungen kann man wiederum durch andere chemische Mittel erkennen, daß das Eisen in verschiedenen Zuständen darin enthalten ist. Bringt man nämlich jede der Lösungen in ein Probirgläschen (wozu sich ganz gut ein kleines Schnapsglas eignet) und tröpfelt man zu jeder Probe etwas einer Flüssigkeit, die unter dem Namen Ammoniakwasser bekannt ist, so wird man wiederum verschiedene Erscheinungen wahrnehmen. In der Lösung des reinen Eisens entsteht dann ein weißer (durch Einfluß der Luft aber bald dunkelfarbig und zuletzt rothbraun werdender), in der des Hammerschlages und des schwarzen Pulvers ein grüner, schwarzer oder braunschwarzer, in der des Rostes ein gelbbrauner Absatz; diese Erscheinungen zeigen deutlich genug, daß das Eisen auf sehr verschiedene Weise durch den Einfluß der Luft verändert wird.

Gewichtsveränderung der veränderten Naturkörper.

Daß diese Veränderung des Eisens durch das Hinzutreten eines anderen Körpers bedingt ist, läßt sich leicht durch die Wage darthun. Wägt man nämlich das Eisen vor dem Versuch, so wird man finden, daß es bei dem Glühen bis zur Bildung einer starken Rinde von Hammerschlag bedeutend an Gewicht zunimmt, also etwas Wägbares (Sauerstoff) zugetreten sein muß. Wird der abgelöste Hammerschlag dem Einfluß der feuchten Luft ausgesetzt, so wird man nach längerer Zeit wiederum eine Gewichtszunahme wahrnehmen und zuletzt denselben in Eisenrost verwandelt finden, was ebenfalls durch eine weitere Aufnahme von Sauerstoff bedingt ist und zugleich anzeigt, daß das Eisen unter verschiedenen Umständen verschiedene Mengen Sauerstoff aufnehmen kann und hierdurch die verschiedenen Erscheinungen der Eisenlösungen gegen Ammoniakwasser erklärlich werden. Ohne weitere chemische Kenntnisse ist es jedoch sehr schwierig, den Nachweis zu führen, daß bei den angeführten Processen Sauerstoff von dem Eisen gebunden werde; jedoch kann noch ein anderes Beispiel angeführt werden, wobei man die bei der Erhitzung an der Luft stattfindende Gewichtszunahme eines

Gewichtsveränderung und Wiederherstellung des Bleies.

Körpers, so wie die Zurückführung auf den ursprünglichen Zustand und Gewichtsbetrag mit der Wage verfolgen kann. Wenn man nämlich eine bestimmte Gewichtsmenge, z. B. 100 Gran Blei, in einem Schmelztiegel hinreichend lange und unter Umrühren an der Luft glüht, so wird man finden, daß das Metall sich erst in ein graues, später in ein gelbes Pulver verwandelt und in diesem Zustand nach dem Erkalten wiederum gewogen ohngefähr um 7½ Gran am Gewicht zugenommen hat. Vermengt man nun dieses gelbe Pulver mit etwa 12 Gran Kohlenpulver, trägt dieses Gemenge wieder in den Tiegel, bedeckt es mit einer Lage Kohlenpulver und bringt es einige Zeit zum Glühen, so wird dann nach dem Erkalten des Tiegels auf dessen Boden unter dem Kohlenpulver ein Bleikorn gefunden, was wiederum gegen 100 Gran wiegt.

Chemische Kraft oder Verwandtschaft.

Aus diesen Veränderungen, welche das Holz, das Eisen und das Blei bei der Einwirkung der Luft erleiden, geht hervor, daß die genannten Körper zu einem Bestandtheil der letzteren unter gewissen Umständen eine Anziehung äußern, um sich mit demselben zu verbinden. Die Ursache dieser Verbindung wird die **chemische Kraft** oder **Verwandtschaft**, auch die **Affinität** genannt; diese ist es, welche das Holz, das Eisen, das Blei bestimmt, der aus Sauerstoff und einem anderen gasförmigen Körper (als Stickstoff bekannt) bestehenden atmosphärischen Luft den Sauerstoff zu entziehen und durch die verschiedene chemische Verwandtschaft der Körper wird es möglich, zusammengesetzte Körper wieder zu zerlegen, wie z. B. die Kohle eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als das Blei, weßhalb das mit Sauerstoff verbundene Blei durch Glühen mit Kohle wieder in den metallischen Zustand zurückgeführt werden kann.

Chemische Versuche.

Die verschiedene Verwandtschaft der Körper kann nicht a priori, sondern nur aus Thatsachen erkannt werden, indem man die Erscheinungen zu ermitteln sucht, welche durch andere Körper hervorgebracht werden. Die in dieser Beziehung angestellten Versuche heißen **chemische Versuche**;

sie geben uns den bestimmten Aufschluß, in wie fern ein Körper zu einem anderen unter gewissen Bedingungen Verwandtschaft äußert, die sich durch gewisse sinnlich wahrnehmbare Erscheinungen kund giebt. Durch die Anstellung von Versuchen stellen wir daher an den Körper gewisse Fragen und die dabei stattfindenden Erscheinungen sind die Antworten hierauf. Die Anleitung zu diesen Versuchen und die richtige Auffassung der gegebenen Antworten ist Gegenstand der Experimentalchemie, die insbesonders vier Hauptzwecke hat, nämlich 1) die Ermittlung der Bestandtheile eines Naturkörpers in qualitativer und quantitativer Beziehung, wo sie dann analytische Chemie heißt; 2) die Ermittlung der Veränderungen, welche ein Naturkörper bei der Verbindung mit einem anderen Körper erleidet, welche Gegenstand der synthetischen Chemie ist; 3) die Ermittlung der Ursachen der chemischen Veränderungen und der diesen zu Grunde liegenden Gesetzen, welche die theoretische Chemie heißt, und 4) die Ermittlung der nützlichen Anwendungen der chemischen Erfahrungen und Lehren, womit sich die angewandte Chemie beschäftigt; letztere zerfällt je nach den verschiedenen Zwecken in verschiedene Unterabtheilungen (physische, meteorologische, mineralogische, physiologische, medicinische, ökonomische u. s. w. Chemie) und lehrt sie die den Künsten und Gewerben zu Grunde liegenden Gesetze und die Vervollkommnung aller Produkte des Kunst- und Gewerbfleißes, so heißt sie die technische Chemie, welche wiederum nach den verschiedenen Stoffen, die sie erörtert, verschiedene Benennungen hat und in verschiedene Unterabtheilungen zerfällt, wie in Metallurgie oder in die Lehre von der Bearbeitung und Benutzung der Metalle, in Lithurgie oder in die chemische Lehre der verschiedenen Steinarten, in Halurgie oder in die Chemie der Salze, in Hyalurgie oder in die chemische Lehre der Glasarten, in Phlogurgie oder in die chemische Lehre der brennbaren Körper, in Chromurgie oder in die Chemie der Farben, in Zymurgie oder in die Lehre von der Gährung und in die Chemie verschiedener anderer Gegenstände (wie z. B. die Erörterung der bei der Bereitung der

Experimentalchemie.

Technische Chemie.

Seife, des Leims, des Leders u. s. w. in Anwendung kommenden chemischen Lehren). Die reine Chemie ist die Umfassung des ganzen chemischen Wissens, d. h. sie erörtert die Lehre von den Eigenschaften aller einfachen und zusammengesetzten Körper, der bekannten chemischen Erscheinungen und die diesen zu Grunde liegenden Ursachen in systematischer Ordnung, ohne jedoch ihre Anwendung zu berücksichtigen.

Reine Chemie.

Definition der Chemie.

Aus den gemachten Andeutungen ergiebt es sich, daß die Chemie eine Erfahrungswissenschaft ist, deren strenge Definition ohne Kenntniß der verschiedenen Naturkörper selbst und der bei der gegenseitigen Einwirkung verschiedener Körper eintretenden Erscheinungen unklar bleibt. Betrachtet man aber nur die Veränderungen der Naturkörper, welche sie bei den Verbindungen ungleichartiger Körper zu gleichartigen Ganzen und bei hiermit oft verbundenen Abscheidungen ungleichartiger Körper aus gleichartigen Ganzen erleiden, als Gegenstand der Chemie, so stellt sich dieselbe als die Lehre von den Verbindungen ungleichartiger Körper zu gleichartigen Ganzen und die Lehre von den Abscheidungen ungleichartiger Körper aus gleichartigen Ganzen dar und kann deßhalb auch die chemische Mischungskunde und chemische Scheidekunst genannt werden.

Bestandtheile der Naturkörper.

Die meisten Naturkörper sind aus ungleichartigen Stoffen zusammengesetzt, welche im getrennten Zustand weder dem Körper, aus dem sie abgeschieden worden sind, noch sich selbst unter einander ähnlich sind; sie heißen die Bestandtheile eines Körpers oder, wenn sie keiner weiteren Zerlegung in verschiedenartige Körper fähig sind, Grundstoffe oder Elemente, von denen man bis jetzt einige sechzig erkannt hat, welche theils für sich, theils auf die verschiedenartigste Weise unter einander verbunden die Masse unseres Planeten ausmachen. Diese chemischen Elemente dürfen aber nicht mit den bekannten Aristoteles'schen Elementen (Luft, Wasser, Erde und Feuer) verwechselt werden; diese sind zwar in gewisser Beziehung als die uranfänglichen Grundlagen der Pflanzen- und Thierwelt zu betrachten, indem kein Wesen dieser beiden

Grundstoffe.

Aristoteles's Elemente.

Naturreiche ohne sie wachsen und leben kann, aber als zusammengesetzte Körper, nämlich die Luft als aus Stickstoff und Sauerstoff, das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff, die Erde aus sehr verschiedenen Stoffen bestehend und (abgesehen vom elektrischen Feuer) das Feuer als das glühende gasförmige Produkt der Verbindung des Sauerstoffes (oder eines anderen zündenden Stoffes) mit einem brennbaren Körper erkannt worden ist.

Zweite Vorlesung.

Ueber die chemische Anziehung.

Chemische Thätigkeit.

In der ersten Vorlesung ist als die Ursache der stattfindenden chemischen Veränderungen der Naturkörper eine besondere Kraft, welche die chemische Kraft genannt wird, angegeben worden. Diese Kraft wird in allen Körpern hervorgerufen, wenn diese unter gewissen Bedingungen auf einander wirken; die dabei auftretenden Erscheinungen werden im Allgemeinen chemische Processe und die Produkte der chemischen Durchdringung chemische Verbindung genannt.

Bedingungen der chemischen Thätigkeit.

Die chemische Kraft oder Affinität ist eine Anziehung zwischen den kleinsten Theilen ungleichartiger Körper, unterscheidet sich aber von jeder anderen Art der Anziehung — von der Cohäsion und Adhäsion — durch die Bedingungen, unter denen sie stattfindet, durch die dabei auftretenden Erscheinungen und durch die Produkte.

Die Bedingungen, unter welchen die chemische Thätigkeit hervorgerufen wird, bestehen in der Gegenwart differenter, d. h. chemisch verschiedener Materien, in der unmittelbaren Berührung der Stoffe und in der Beweglichkeit, d. h. in dem flüssigen oder luftförmigen Zustand der auf einander wirkenden Stoffe; in vielen Fällen ist auch eine

Temperaturerhöhung erforderlich, selbst wenn auch die übrigen drei Bedingungen der chemischen Thätigkeit gegeben sind.

1) Differenz der Materie.

Die in ihrer chemischen Natur sich ähnlichen Körper sind in der Regel wenig geneigt, in chemische Wechselwirkung zu treten oder diese ist mit keinen auffallenden Erscheinungen und Veränderungen der Eigenschaften verbunden. Wenn z. B. zweierlei Metalle zusammengeschmolzen werden, so erfolgt die Vereinigung meist ohne eine auffallende Erscheinung und die Mischung hat ihren metallischen Charakter nicht verloren. Schmilzt man aber Schwefel mit einem Metall, z. B. mit Kupferfeile, zusammen, so erhält man einen ganz neuen Körper, in welchem sich weder die Eigenschaften des Schwefels, noch die des Kupfers erkennen lassen.

2) Unmittelbare Berührung.

Die unmittelbare Berührung der in chemische Wechselwirkung zu setzenden Körper ist die Hauptbedingung der chemischen Thätigkeit; aus der Ferne wirkt nie ein Stoff auf einen anderen und wo dann doch die chemische Thätigkeit eintritt, so ist sie durch einen Nebenumstand bedingt. Wenn man in einen Cylinder durch einen langröhrigen Trichter fürerst starken, durch Lakmus rothgefärbten Essig, dann eine Lösung von 1 Theil Kochsalz in 4 Theilen Wasser und zuletzt eine sehr concentrirte, durch Lakmus blau gefärbte Pottaschenlösung fließen läßt, so werden die drei verschiedenen Flüssigkeiten über einander geschichtet sein, nämlich die blaue Pottaschenlösung auf dem Grund, die farblose Kochsalzlösung in der Mitte und der rothe Essig in der Höhe. Läßt man nun das Gefäß und die Flüssigkeiten in Ruhe stehen, so wird man keine Veränderung und Erscheinung wahrnehmen, indem die beiden differenten Flüssigkeiten durch die indifferente Kochsalzlösung vermöge der verschiedenen Eigenschweren getrennt sind; sobald man aber die Flüssigkeiten durch Umrühren vermischt, tritt die chemische Wechselwirkung des Essigs und der Pottaschenlösung ein und giebt sich kund durch ein starkes Aufbrausen, so wie auch, wenn beide Flüssigkeiten in richtigen Verhältnissen gegeben waren, durch das Verschwinden des sauren und des laugenhaften Geschmackes

des Essigs und der Pottaschenlösung und Eintreten eines rein salzigen Geschmackes. Eine anscheinend aus der Ferne wirkende chemische Thätigkeit äußert das Quecksilber gegen Gold; giebt man nämlich in ein Glasgefäß eine Schicht Quecksilber und hängt dann einen Goldring (oder auch ein Goldblättchen) so darin auf, daß er noch etwa 1 Zoll von dem Quecksilber entfernt ist, so wird man nach einigen Tagen die gelbe Farbe des Goldes in eine weiße verwandelt finden, indem sich eine Legirung beider Metalle gebildet hat, die aber nur dadurch entsteht, daß das Quecksilber auch bei gewöhnlicher Temperatur in geringer Menge in Dampf verwandelt wird, welcher auf das Gold wirkt.

3) Beweglichkeit der Materie.

Die dritte Bedingung der chemischen Thätigkeit ist die Beweglichkeit einer oder beider der auf einander wirkenden Stoffe; diese Beweglichkeit wird, wenn sie nicht bereits vorhanden, durch den Einfluß der Wärme oder durch die lösende Kraft einer Flüssigkeit hervorgebracht. So ist das oben angeführte Experiment des Zusammenschmelzens von Kupferfeile und Schwefel hierfür ein Beispiel; man kann beide Körper mit einander vermischen und stehen lassen, ohne daß eine Veränderung eintritt, denn beim Uebergießen mit vielem Wasser läßt sich der Schwefel abschlämmen und am Boden findet man die Kupferfeile; erhitzt man aber das trockne Gemenge, so wird der Schwefel flüssig, zum Theil auch in Dampf verwandelt, und wirkt dann auf das Kupfer chemisch ein, so daß die Verbindung unter Feuererscheinung stattfindet. Durch die Lösung der auf einander wirkenden Körper oder eines derselben in einer Flüssigkeit wird die chemische Wechselwirkung ebenfalls hervorgerufen; vermengt man z. B. Weinsteinsäure mit doppelt kohlensaurem Natron, so tritt, wie beim Vermengen des Kupfers mit Schwefel, keine chemische Veränderung ein; übergießt man aber dann das Gemenge mit Wasser, worin beide Körper löslich sind, so findet ein Aufbrausen, d. h. die Entwicklung einer Gasart statt, indem die Weinsteinsäure an das Natron zu einer neuen Verbindung tritt und die abgeschiedene Kohlensäure, welche sich nur in geringer Menge in Wasser löst, entweicht.

4) Temperaturerhöhung.

Eine Hauptbedingung der chemischen Thätigkeit ist in vielen Fällen auch die Einwirkung einer höheren Temperatur. Bereits in der ersten Vorlesung ist ein Beispiel angeführt worden, daß zur Verwandlung des Eisens in Hammerschlag eine hohe Temperatur erforderlich ist, obgleich der eine der in Verbindung tretenden Stoffe, der Sauerstoff, in einem sehr beweglichen Zustand vorhanden ist. Die Erhitzung bewickt hier eine Veränderung im Aggregatzustand des Eisens; sie macht dies auf der Oberfläche gleichsam porös und in diesem Zustand zur Verbindung mit dem Sauerstoff tauglich; die Verbindung bedeckt das Eisen und verhindert die weitere Einwirkung des Sauerstoffes, weßhalb ein mit Hammerschlag bedecktes Eisen selbst bei der stärksten Erhitzung an der Luft nicht weiter verändert wird; entfernt man aber die Verbindung durch Hämmern, so wird das Eisen für die weitere Einwirkung des Sauerstoffes fähig gemacht. Das chemische Verhalten des flüssigen oder dampfförmigen Schwefels gegen Kupfer ist ebenfalls nur durch die gleichzeitige Erhitzung des letzteren bedingt, denn kaltes Kupfer wird nicht durch flüssigen oder dampfförmigen Schwefel verändert. Man kann dies daraus ersehen, wenn man in einer Glasröhre Schwefel durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Verdampfen erhitzt und den Dampf über ein kaltes Stück Kupferblech streifen läßt; dieses wird sich nicht weiter verändern, als sich mit einer Schicht Schwefel bedecken, indem sich dessen Dampf an kälteren Gegenständen wieder verdichtet; erhitzt man aber auch die Stelle, wo das Kupferblech befindlich ist, mit der Flamme einer zweiten Weingeistlampe, so wird bei einer gewissen Temperatur die chemische Thätigkeit hervorgerufen und durch eine Feuererscheinung kund gegeben. Ein anderes Beispiel von der Nothwendigkeit einer Temperaturerhöhung giebt das Verhalten der Kohle gegen Sauerstoff; kalte oder wenig erhitzte Kohle wird nämlich durch Sauerstoff nicht verändert; erhitzt man aber die Kohle nur an einer Stelle durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen und bringt dann dieselbe rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so wird sie unter starkem Funkensprühen weiter brennen, bis fast sämmtliches Sauerstoffgas in eine neue Gasart verwandelt

ist, welche die weitere Verbindung des Sauerstoffes verhindert und das Verlöschen bedingt.

5) Anderweite Bedingungen.

Die chemische Wechselwirkung kann in einigen Fällen auch noch durch andere Einflüsse hervorgerufen werden. Solche Einflüsse sind das Licht, die Elektricität und die Gegenwart und die Mitwirkung anderer wägbarer Stoffe. Das Licht kann Verbindungen (und Zersetzungen) bedingen; vermischt man z. B. an einem dunklen Orte gleiche Maaße Wasserstoffgas und Chlorgas in einem Glasgefäß und bringt dann das Gemenge an starkes Tages- oder an das Sonnenlicht, so treten diese beiden Gasarten unter Verpuffung zu Chlorwasserstoffgas (bekannt als Salzsäure) zusammen. Stellt man ferner die Auflösung des Chlorgases in Wasser an das Sonnenlicht, so wird die Entwicklung von Luftblasen bemerkbar; das Chlor zersetzt nemlich das Wasser und verbindet sich mit dem einen Bestandtheil — mit dem Wasserstoff — zu Chlorwasserstoff, während der andere Bestandtheil — der Sauerstoff — abgeschieden wird. Quecksilberoxyd — d. h. die Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff — zerfällt nach und nach am Licht in seine Bestandtheile. Der elektrische Funken bedingt die Verbindung des Wasserstoffes und Sauerstoffes zu Wasser, der elektrische Strom die Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, worauf wir später zurückkommen werden. Die Gegenwart dritter Körper kann in doppelter Weise die chemische Wechselwirkung bedingen, nemlich entweder durch die bloße Gegenwart, wie diese Erscheinung bei den Döbereiner'schen Zündmaschinen hervortritt, wo das fein zertheilte Platin wegen seiner porösen Oberfläche die Verbindung des aus dem Gasreservoir tretenden Wasserstoffgases mit dem Sauerstoff der Luft unter Erglühen und nachfolgender Entzündung bedingt, oder durch die chemische Mitwirkung. Diese Letztere kann aber doppelter Art sein; nemlich einer oder beide der in Wechselwirkung tretenden Körper sind bereits in einer anderen Verbindung befindlich und gehen dann im Moment des Freiwerdens (in statu nascenti) in die neue über, wie z. B. Stickstoff und Wasserstoff, welche im freien Zustand nicht mit einander verbunden

a) Einfluß des Lichtes.

b) Einfluß der Elektricität.

c) Einfluß wägbarer Stoffe.

werden können, zu Ammoniak zusammentreten, wenn ihre Verbindungen mit Sauerstoff — das Stickstoffoxyd und Wasser — gleichzeitig mit Zink in Berührung gesetzt werden, wobei dieses aus beiden Verbindungen den Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung vom Ammoniak aufnimmt: oder ein im Akte der chemischen Thätigkeit befindlicher Körper theilt einem anderen, damit in Berührung stehenden Stoffe dieselbe Fähigkeit mit, so daß er mit einem dritten Körper in Verbindung tritt, wie z. B. Stickstoff und Sauerstoff für sich nicht mit einander verbunden werden können, aber in chemische Wechselwirkung treten und sich zu Salpetersäure vereinigen, wenn zugleich die Bildung von Wasser damit verbunden ist; dieses zeigt sich deutlich, wenn das Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas — die atmosphärische Luft — mit zur Bindung des Sauerstoffes nicht hinreichendem Wasserstoffgas vermengt durch den elektrischen Funken entzündet wird.

Erscheinungen der chemischen Thätigkeit.

Die chemische Thätigkeit der auf einander wirkenden Stoffe giebt sich, wie man aus den beschriebenen Versuchen ersehen kann, auf verschiedene Weise kund; sie beginnt meist plötzlich und in vielen Fällen unter Entwicklung von Wärme, die oft bis zur Feuererscheinung gesteigert wird, wie sich dieselbe bei der Verbindung des Kupfers mit Schwefel darstellt. In anderen Fällen findet die Entwicklung von Luftarten oder eine Abscheidung fester Körper statt, so wie überhaupt häufig eine Veränderung des Aggregatzustandes der thätig gewesenen Körper hervorgerufen wird, wie z. B. aus der Vereinigung des Eisens mit Sauerstoff an feuchter Luft ein pulveriger, aus der der Kohle mit Sauerstoff ein luftförmiger, aus der der Kohle mit Schwefel ein flüssiger (der sog. Schwefelkohlenstoff), aus der des Wasserstoffes mit Sauerstoff ein flüssiger, aus der des luftförmigen Ammoniaks und der luftförmigen Kohlensäure ein fester Körper entsteht.

Produkt der chemischen Thätigkeit. Chemische Verbindung.

Das Produkt der chemischen Thätigkeit zweier oder mehrerer Stoffe auf einander ist eine chemische Verbindung, die sich, wie eben angeführt, von dem ursprünglichen Stoffe durch die Verschiedenheit der meisten in die Sinne

fallenden Eigenschaften, von einem Gemenge oder Gemische ihrer Bestandtheile aber dadurch unterscheidet, daß sie nicht, wie diese, dem bloßen oder bewaffneten Auge (unter dem Vergrößerungsglas) die Bestandtheile frei neben einander liegend zeigt oder, wo diese Beschauung nicht anwendbar ist, wie bei der Vermischung der Flüssigkeiten und Gasarten, die Eigenschaften der Bestandtheile beibehalten hat.

Arten der chemischen Verbindung. Säuren.

Nach den allgemeinsten Eigenschaften werden die chemischen Verbindungen in dreierlei Arten unterschieden, nemlich in saure, basische und neutrale Verbindungen. Die sauren Verbindungen, auch kurzweg Säuren genannt, sind solche, welche einen sauren Geschmack besitzen, blaue Pflanzenfarben, z. B. den Farbstoff der Veilchen und Schwertlilien, roth färben und diese Eigenschaften verlieren, wenn sie mit einer hinreichenden Menge irgend einer Verbindung der folgenden Art vermischt werden. Die basischen Verbindungen, auch Basen benannt, haben einen besonderen alkalischen oder laugenhaften Geschmack, färben blaue Pflanzenfarben grün und bei nicht überschüssiger Menge die gerötheten blauen Pflanzenfarben wieder blau und verlieren diese Eigenschaften, wenn sie mit einer hinreichenden Menge irgend einer Säure zusammengebracht werden. Die angeführten Eigenschaften besitzen jedoch die Säuren und Basen nur dann, wenn sie in Wasser oder Weingeist löslich sind; die Natur einer in diesen Flüssigkeiten unlöslichen Verbindung läßt sich leicht dadurch erkennen, daß sie auf eine schickliche Weise mit einer löslichen sauren oder basischen Verbindung zusammengebracht deren saure oder basische Natur vernichtet. In dem Essig und in der Seifensiederlauge haben wir die bekanntesten Repräsentanten der Säuren und Basen; an ersterem kann man den besonderen Geschmack, den wir durch sauer bezeichnen, und das Verhalten gegen die blauen Pflanzenfarben kennen lernen; an der Seifensiederlauge finden wir die für die basischen Verbindungen angeführten Eigenschaften; setzt man nun zu der Lauge Essig, so wird ein Punkt eintreten, wo sowohl die Eigenschaften des Essigs wie die der Lauge gänzlich verschwunden sind und die Flüssigkeit nicht allein die

Basen.

Produkte der Vereinigung von Säuren und Basen.

Pflanzenfarben unverändert läßt, sondern auch einen besonderen Geschmack besitzt, den wir durch salzig bezeichnen. Beim Erhitzen des Bleis an der Luft erhält man endlich einen gelben pulverigen Körper, der, da er weder in Wasser noch in Weingeist löslich ist, nicht durch den Geschmack oder durch das Verhalten gegen Pflanzenfarben seiner Natur nach erkannt werden kann; übergießt man ihn aber mit Essig, so wird jener sich lösen, dieser aber dadurch seinen sauren Geschmack und das Verhalten gegen Pflanzenfarben verlieren, ja sogar bei einem gewissen Ueberschuß der Bleiverbindung die Eigenschaft erhalten, gerötheте blaue Pflanzenfarben wieder blau zu färben; diese Bleiverbindung verhält sich also gegen den Essig wie die Seifensiederlauge und muß daher zu den basischen Verbindungen gerechnet werden. Hat man aber einen in Wasser und Weingeist unlöslichen Körper vor sich, welcher sich nicht in Essig oder irgend einer anderen Säure löst und auch nicht deren Eigenschaften vernichtet, so behandelt man ihn mit einem bekannten basischen Körper auf nassem oder trocknem Wege, d. h. man versucht, ob zur Vernichtung dessen basischer Natur die Lösung oder das Zusammenschmelzen erforderlich ist. Der Punkt, wo beim Vermischen einer Säure mit einer Basis die Eigenschaften beider Körper gänzlich vernichtet sind, wird durch neutral bezeichnet und die entstandene neue Verbindung heißt ein Salz. Ein neutraler Körper ist demnach ein solcher Körper, welcher weder saure noch basische Eigenschaften besitzt; dieser Zustand wird durch indifferent bezeichnet, findet sich aber nicht allein bei den Salzen, sondern auch bei vielen anderen Verbindungen, namentlich aber bei solchen aus dem Pflanzen- und Thierreich stammenden und diese letzteren insbesonders werden, da sie in ihrem Verhalten zu anderen Stoffen keine ausgezeichnete chemische Thätigkeit äußern, indifferente Stoffe genannt.

Neutralität zwischen Säuren und Basen.

Neutrale oder indifferente Verbindungen.

Doppelsalze.

Wie nun die zusammengesetzten Säuren und Basen eine chemische Differenz äußern, wodurch ihre Verbindung unter einander möglich wird, so haben auch viele dieser neuen Verbindungen unter einander eine chemische Anziehungskraft

und bilden Körper, welche im Allgemeinen Doppelsalze genannt werden. Ein Beispiel hiervon hat man in dem bekannten Alaun; kocht man Thonerde — wie sie als weißer Thon vorkommt — mit Schwefelsäure, so wird sich jene nach und nach auflösen, und man erhält schwefelsaure Thonerde; vermischt man dann Seifensiederlauge so lange mit Schwefelsäure, bis die basischen Eigenschaften der ersteren verschwunden sind, so erhält man die Lösung eines Salzes, welches als schwefelsaures Kali bekannt ist; gießt man endlich diese Lösung zu der der schwefelsauren Thonerde, so tritt die Abscheidung eines weißen Pulvers ein, welches, wenn man es mit so viel kochendem Wasser übergießt, als zu seiner Lösung erforderlich ist, beim Erkalten dieser Lösung in regelmäßigen Formen — in sog. Krystallen — anschießt, in denen man durch chemische Hülfsmittel die Gegenwart von Thonerde, Kali und Schwefelsäure leicht nachweisen kann, worüber später das Erforderliche bei den betreffenden Verbindungen angegeben werden soll.

Eintheilung der Verbindungen.

Die Verbindungen zweier einfacher Körper heißen Verbindungen der ersten Ordnung; durch Vereinigung zweier Körper der ersten Ordnung entstehen die Verbindungen der zweiten Ordnung und aus diesen die Verbindungen der dritten Ordnung, welche letztere aber ziemlich selten sind. Denn es ist ein Erfahrungssatz, daß mit der Verwicklung der Zusammensetzung der Verbindungen und mit der damit verbundenen Befriedigung des Verbindungsstrebens der einfachen Stoffe deren Bestreben zur weiteren Verbindung abnimmt und die chemische Thätigkeit endlich den Ruhepunkt erreicht. Bei den Verbindungen der zweiten Ordnung unterscheidet man nähere und entferntere, bei denen der dritten Ordnung nähere, entferntere und entfernteste Bestandtheile, wie sich durch nachstehende Schemata versinnlichen läßt:

Benennung der Bestandtheile.

Essigsaures Bleioxyd.

Essigsäure und Bleioxyd

Kohlenstoff, Wasserstoff u. Sauerstoff — Blei u. Sauerstoff.

Alaun.

Schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali

Schwefelsäure und Thonerde — Schwefelsäure und Kali

Schwefel u. Sauerstoff. — Alumium u. Sauerstoff. — Schwefel u. Sauerstoff. — Kalium und Sauerstoff.

Gemeinschaftlicher Bestandtheil der Verbindungen höherer Ordnung.

Bei der Betrachtung dieser Schemata findet man, daß in der Verbindung zweiter Ordnung beide näheren und in der der dritten Ordnung die entfernteren Bestandtheile einen gemeinschaftlichen Grundstoff enthalten. Diese Thatsache steht nicht einzeln, vielmehr ist es als ein Erfahrungssatz zu betrachten, daß sich nur mit wenigen Ausnahmen solche Verbindungen erster Ordnung zu einer der zweiten Ordnung verbinden, in welchen der eine oder der andere Bestandtheil gemeinschaftlich ist. Der bekannte Zinkvitriol ist eine Verbindung von Zinkoxyd, bestehend aus Zink und Sauerstoff, mit Schwefelsäure, bestehend aus Schwefel und Sauerstoff; der Sauerstoff ist also hier der gemeinschaftliche Bestandtheil. Behandelt man den Zinkvitriol in der Glühhitze mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man unter Abscheidung von Wasser eine neue Verbindung zweiter Ordnung, deren nähere Bestandtheile Zinkoxyd und geschwefeltes Zink sind und hier also das Zink der gemeinschaftliche Bestandtheil ist.

Dritte Vorlesung.

Ueber die chemische Wahlverwandtschaft.

Verschiedene chemische Anziehung der Körper.

Bereits in der Einleitung (S. 4.) ist angedeutet worden, daß die Körper unter einander eine verschiedene chemische Anziehung äußern und deßhalb ein verschiedenes Verbindungsbestreben besitzen. Dieses gilt nun nicht allein für einfache Körper, sondern auch für die Verbindungen erster Ordnung und ist

die Ursache, weßhalb in gewissen Fällen ein einfacher Körper bei der Berührung auf eine Verbindung der ersten Ordnung einen anderen einfachen Körper oder eine Verbindung der ersten Ordnung, aus einer Verbindung der zweiten Ordnung eine Verbindung der ersten Ordnung abscheidet, indem der einwirkende Körper mit dem anderen einfachen oder zusammengesetzten Körper in Verbindung tritt. Derartige Erscheinungen werden der Wahlverwandtschaft zugeschrieben; ein einfacher Fall derselben ist bereits in der ersten Vorlesung in dem Verhalten der Kohle gegen das durch Glühen an der Luft veränderte Blei angeführt worden. Durch die verschiedene Verwandtschaft der einfachen und zusammengesetzten Körper wird es allein möglich, die Bestandtheile der Naturkörper zu ermitteln; die praktische Anwendung derselben ist der wichtigste Theil der analytischen Chemie.

Wahlverwandtschaft.

Man hat insbesonders drei Arten der Wahlverwandtschaft zu unterscheiden, je nachdem eine Abscheidung des einfachen Körpers oder der Verbindung erster Ordnung, oder Austausch der näheren Bestandtheile zwischen den Verbindungen zweiter Ordnung stattfindet, oder zur Zerlegung einer Verbindung durch einen Körper die Gegenwart eines dritten nothwendig ist.

Verschiedene Arten der Wahlverwandtschaft.

Wird die Verbindung zweier Körper bei der Einwirkung eines dritten Körpers in der Art aufgehoben, daß letzterer sich mit einem Bestandtheil der Verbindung vereinigt, der andere aber abgeschieden wird, so nennt man diese Erscheinung die einfache Wahlverwandtschaft. Das bereits erwähnte Verhalten des oxydirten Bleis gegen Kohle, indem diese bei erhöhter Temperatur den Sauerstoff aus dem Bleioxyd anzieht und metallisches Blei abgeschieden wird, zeigt an, daß die Kohle unter diesen Umständen eine größere Anziehungskraft oder Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als das Blei. Löst man das Bleioxyd in Essigsäure, so erhält man beim Verdunsten essigsaures Bleioxyd in Krystallen; löst man dieses nun in der geringsten Menge Wasser und giebt dann Salpetersäure hinzu, so erhält man einen weißen Niederschlag und beim Erhitzen der Flüssigkeit entweicht

Einfache Wahlverwandtschaft.

Essigsäure; der weiße Niederschlag ist in einer größeren Menge Wasser löslich; vermischt man diese Lösung mit Schwefelsäure, so erhält man wiederum einen Niederschlag und beim Verdunsten der Flüssigkeit verdampft zuletzt die Salpetersäure. Aus diesen Erscheinungen geht hervor, daß das Bleioxyd mit der Essigsäure eine chemische Verbindung eingeht, welche aber durch Salpetersäure und die gebildete salpetersaure Verbindung wiederum durch Schwefelsäure aufgehoben wird und demnach die Schwefelsäure zum Bleioxyd eine größere Verwandtschaft als die Salpetersäure und diese wieder eine größere als die Essigsäure hat. Man kann diese Erscheinungen in nachstehendem Schema zusammenfassen:

Essigsaures Bleioxyd } Essigsäure (wird frei)
Bleioxyd + Salpetersäure
Salpetersaures Bleioxyd } Salpetersäure (wird frei)
Bleioxyd + Schwefelsäure
Schwefelsaures Bleioxyd.

Mehr sinnlich wahrnehmbare Fälle einfacher Wahlverwandtschaft sind folgende: bringt man Silber mit Salpetersäure in einer Retorte zusammen und läßt die Oeffnung des Retortenhalses unter Wasser tauchen, so wird sehr bald eine energische Einwirkung wahrnehmbar; die in der Retorte enthaltene Flüssigkeit wird sich unter Aufbrausen von selbst erhitzen und die eingeschlossene Luft anfangs rothgelb färben, bald aber wieder farblos werden; zugleich entwickeln sich Blasen aus der Oeffnung des Retortenhalses, die, sobald sie durch Wasser an die atmosphärische Luft treten, sogleich wieder einen rothgelben Dampf bilden; während dessen verschwindet, wenn hinreichende Salpetersäure vorhanden war, das Silber nach und nach gänzlich und es bildet sich, wenn das Silber frei von Kupfer war, eine farblose Auflösung. Diese Auflösung ist dadurch bedingt, daß das Silber, wenn es in Berührung mit Salpetersäure ist, eine starke Affinität zum Sauerstoff bekommt, um das Bestreben der Salpetersäure, sich mit einem basischen Körper zu verbinden, zu befriedigen. Dieses kann aber nur dadurch geschehen, daß ein Theil der

Salpetersäure, welche eine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff ist, selbst dabei zersetzt wird, um das Silber in Oxyd zu verwandeln; es bildet sich eine sauerstoffärmere Stickstoffverbindung, welche aber die Eigenschaft hat, freien d. h. nicht chemisch gebundenen Sauerstoff anzuziehen und sich in einen rothgelben dampfförmigen Körper zu verwandeln. Diesen Sauerstoff findet sie nun in der Luft, die noch in der Retorte enthalten ist, weßhalb diese sich so lange rothgelb färbt, bis aller Sauerstoff verzehrt ist, worauf die farblose Stickstoffverbindung durch den Austritt an die freie Luft wieder die Gelegenheit erhält, ihr Bestreben zum Sauerstoff zu befriedigen. Bringt man nun in die mit Wasser verdünnte Auflösung des Silbers einen Kupferdrath, so wird sehr bald die Abscheidung von metallgrauen Blättchen wahrnehmbar, die nichts anderes als Silber sind und beim Druck mit einem harten Körper vollkommenen Silberglanz annehmen; zugleich färbt sich die Lösung nach und nach immer tiefer himmelblau. Dieses ist ein anderer Fall der einfachen Wahlverwandtschaft, indem nemlich das Kupfer auf die salpetersaure Silberlösung in der Weise zersetzend wirkt, daß es den Sauerstoff des Silberoxydes und die hiermit verbundene Salpetersäure anzieht, in salpetersaures Kupferoxyd verwandelt wird, das Silber aber als Metall abgeschieden wird. Bringt man dann in die blaue Flüssigkeit ein Stück blankes Eisen, so wird sich dieses mit einer rothen Haut bedecken und die Flüssigkeit blaßgrün färben; das Eisen wirkt nemlich auf die Kupferlösung in derselben Weise zersetzend, wie das Kupfer auf die Silberlösung; es scheidet sich metallisches Kupfer ab und salpetersaures Eisenoxydul befindet sich in der blaßgrünen Flüssigkeit. Vermischt man kleine Proben der farblosen Silberlösung, der blauen Kupferlösung und der blaßgrünen Eisenlösung mit einer Substanz, die eine mächtigere Anziehung zu der Salpetersäure hat als die drei Oxyde, z. B. mit Seifensiederlauge, so erhält man aus der ersten Lösung einen braunen, aus der zweiten einen blauen und aus der dritten einen grünlichweißen, bald schwärzlich und zuletzt braun werdenden Niederschlag, welcher jedesmal das Oxyd des Metalles ist.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Wirken zwei Verbindungen gleicher Ordnungen so auf einander ein, daß keiner der Bestandtheile ausgeschieden wird, sondern mit dem der anderen Verbindung zusammentritt, so nennt man dieses die **doppelte Wahlverwandtschaft**, die ebenfalls nur durch die verschiedenen Affinitäten der Körper bedingt ist. Bringt man zu einer Auflösung des Bleizuckers, welchen Namen das mit Essigsäure verbundene Bleioxyd hat, eine Auflösung von Pottasche, die eine Verbindung des in der Seifensiederlauge enthaltenen basischen Körpers — des Kalis — mit Kohlensäure ist, so findet ein derartiger Umtausch der Bestandtheile beider Verbindungen statt, daß das Bleioxyd die Kohlensäure der Pottasche anzieht und sich als kohlensaures Bleioxyd aus der Flüssigkeit abscheidet, die freigewordene Essigsäure aber sogleich mit dem Kali in Verbindung tritt und gelöst bleibt. Diese Erscheinung läßt sich durch nachstehende Schemata versinnlichen:

Bleizucker
als alte Verbindung
besteht aus

fallen nieder als kohlensaures Bleioxyd.

Bleioxyd	und	Essigsäure
Kohlensäure	und	Kali

vereinigen sich zu essigsaurem Kali.

sind die Bestandtheile
der Pottasche

oder

Bleizucker

Bleioxyd und Essigsäure

zu kohlensaurem Bleioxyd

Kali

zu essigs.

Kali und Kohlensäure

Pottasche.

Prädisponi-

Kann ein Körper den einen oder anderen Bestandtheil

einer Verbindung nur bei Gegenwart eines dritten Körpers anziehen, so nennt man diese Erscheinung die **prädisponirende Wahlverwandtschaft**. Diese Erscheinung zeigt sich in den Döbereiner'schen Zündmaschinen; das Zink wirkt auf das Wasser nicht zerlegend; bringt man aber zugleich eine starke Säure, z. B. Schwefelsäure hinzu, so wird durch das Bestreben derselben, sich mit einem basischen Körper zu verbinden, die Affinität des Zinks zum Sauerstoff so gesteigert, daß es diesen aus dem Wasser anzieht und dagegen der andere Bestandtheil derselben, der Wasserstoff, im gasförmigen Zustand abgeschieden wird.

rende Wahlverwandtschaft.

Reciproke Affinität:

Die Erfolge der Wahlverwandtschaft können in mehreren Fällen durch die Veränderung der Umstände gerade entgegengesetzt sein; man nennt diese Erscheinung die **reciproke Affinität oder wechselseitige Verwandtschaft**, welche durch die relative Menge der auf einander wirkenden Stoffe, oder durch die prädisponirende Affinität des Lösungsmittels oder durch eine Veränderung der Temperatur bedingt wird. Die Umänderung der Affinität durch die relative Menge der auf einander wirkenden Stoffe kann man durch nachstehende Versuche darthun. Bringt man schwachen Eisendrath in eine Röhre von Glas oder Eisen, welche an der einen Oeffnung mit einer Retorte, die Wasser enthält, versehen ist, erhitzt das Wasser in der Retorte mittels einer Weingeistlampe so lange, bis sein Dampf kochend heiß an der anderen Oeffnung entweicht, setzt dann an diese eine leere Thierblase luftdicht an und erhitzt hierauf den Theil der Röhre, wo der Eisendrath befindlich ist, mit der Flamme einer Weingeistlampe oder mittels Kohlenfeuer bis zum Glühen, während zugleich das Wasser in der Retorte fortwährend im Kochen erhalten wird, so bläst sich die Blase nach und nach auf und füllt sich mit Wasserstoffgas an, welches aus den Wasserdämpfen durch die Einwirkung des glühenden, durch den Sauerstoff des Wassers sich oxydirenden Eisendrathes abgeschieden worden ist. Nimmt man nach der Anfüllung der Thierblase mit Wasserstoffgas die Retorte mit dem Wasser weg und setzt statt deren in die Oeffnung der Röhre mittels

a) durch die relative Menge der auf einander wirkenden Stoffe;

eines durchbohrten Korkes eine Gasleitungsröhre an, welche in eine mit kaltem Wasser umgebene Kugel mündet, und leitet dann unter fortwährender Erhitzung des Theils der Röhre, wo sich das oxydirte Eisen befindet, das zuvor in Freiheit gesetzte Wasserstoffgas durch leichtes Zusammendrücken der Thierblase wieder rückwärts, so wird man finden, daß das oxydirte Eisen wieder in den metallischen Zustand übergeht und der gebunden gewesene Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser zusammentritt, welches sich in der abgekühlten Glaskugel verdichtet *). Man hat hier also den Fall einer wechselseitigen Affinität, indem einmal durch das Ueberleiten von Wasser über glühendes Eisen jenes zersetzt, durch das Ueberleiten von Wasserstoffgas über erhitztes oxydirtes Eisen aber wieder Wasser gebildet wird, und diese Umänderung der Affinität läßt sich nur durch die Wirkung der größeren Masse von Wasserdämpfen oder Wasserstoffgas erklären. Ein ziemlich gleiches Verhalten zeigt das Bleioxyd gegen Essigsäure und Kohlensäure. Wenn man die neutrale Verbindung des Bleioxydes mit Essigsäure in Wasser gelöst mit Kohlensäuregas in Berührung bringt, so wird sich ein großer Theil des Bleioxydes, mit Kohlensäure verbunden, als ein weißes Pulver — bekannt als B l e i w e i ß — niederschlagen und dagegen eine entsprechende Menge Essigsäure in der Flüssigkeit frei werden; bringt man aber das abgeschiedene Bleiweiß mit einer verdünnten Essigsäure in Berührung, so wird Kohlensäure in Freiheit gesetzt, welche unter Aufbrausen entweicht, und in der Flüssigkeit findet sich essigsaures Bleioxyd, welches beim Einströmen von Kohlensäuregas wieder die alte Erscheinung — die Abscheidung von kohlensaurem Bleioxyd — zeigt. —

b) durch die prädisponirende Affinität des Lösungsmittels;

Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der neuen Verbindungen verändert ebenfalls die chemische Affinität; übergießt man

---

*) Anmerk. Bei Ausführung dieses Experimentes ist besonders darauf zu sehen, daß beim Zurückleiten des Wasserstoffgases und Erhitzen des oxydirten Eisens kein freier Sauerstoff vorhanden ist, weil dadurch gefährliche Explosionen herbeigeführt werden können; man muß deßhalb die feuchte Thierblase vor dem Ansetzen an den Apparat durch starkes Zusammenwickeln von der atmosphärischen Luft befreien.

Pottasche (kohlensaures Kali) mit einer wasserhaltigen Essigsäure, so löst sich jenes unter Freiwerden von Kohlensäure zu essigsaurem Kali auf; verdunstet man nun diese Lösung zur Trockne und löst den Rückstand in Weingeist auf, so wird beim Einleiten von Kohlensäure die Erscheinung eintreten, daß sich wieder kohlensaures Kali abscheidet und in der weingeistigen Flüssigkeit freie Essigsäure enthalten ist. Die Unlöslichkeit des kohlensauren Kalis in Weingeist ist also der Grund, weßhalb die Kohlensäure aus dem essigsauren Kali die Essigsäure abscheidet. — Die Umänderung der chemischen Affinität durch die Temperaturveränderung zeigt sich auf zweierlei Weise, indem entweder bei höheren Graden die Affinität der Wärme zu dem Stoffe, welcher am meisten geneigt ist, damit eine elastisch-flüssige Verbindung — d. h. eine Gasart, wenn auch von einfacher Natur — zu bilden, oder eine Veränderung der Cohäsion ins Spiel kommt. Für den ersteren Fall hat man ein Beispiel in dem Verhalten des Chlors zum Wasserstoff; leitet man nemlich gleichzeitig Wasserdämpfe und Chlorgas durch eine glühende Porcellanröhre, so wird man Sauerstoffgas und Chlorwasserstoff- oder Salzsäuregas erhalten; bringt man hingegen Salzsäure mit Metalloxyden zusammen, die einen Ueberschuß von Sauerstoff enthalten z. B. mit schwarzem Manganoxyd oder braunem Bleioxyd, so wird bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur der überschüssige Sauerstoff der Metalloxyde aus der Salzsäure den Wasserstoff anziehen und Chlor abgeschieden werden. Für den letzteren Fall kennen wir ein Beispiel in der schwefelsauren Magnesia (Bittersalz) und dem Chlornatrium (Kochsalz); verdunstet man eine Lösung beider Salze in Wasser mit einander bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, so erhält man immer wieder die beiden Salze; setzt man aber die concentrirte Lösung einer bei 0° oder darunter liegenden Temperatur aus, so findet sich ein Austausch der Bestandtheile, der durch das Schema

c) durch Temperatur-Veränderung.

Bittersalz { Magnesia { Magnium — Chlormagnium
Sauerstoff — Glaubersalz
Schwefelsäure — Glaubersalz
Kochsalz { Chlor — Chlormagnium
Natrium — Glaubersalz

ausgedrückt wird; es krystallisirt schwefelsaures Natron (Glaubersalz) aus und Chlormagnium bleibt in der Mutterlauge.

Contacterscheinungen.

Zur Aufklärung einer gewissen Klasse chemischer Erscheinungen sind die bis jetzt dargelegten Erfahrungssätze unzureichend und wir sind bis jetzt noch nicht so weit in der Wissenschaft vorgeschritten, daß wir dieselben unter einem allgemeinen Gesichtspunkt zusammenfassen könnten. Es sind dieses nemlich diejenigen chemischen Veränderungen der Körper, die sie bei Gegenwart eines anderen Körpers erleiden, der aber dabei aus den in Wechselwirkung stehenden Körpern weder etwas aufnimmt, noch an dieselben etwas abgiebt; sie werden unter dem Namen Contacterscheinungen zusammengefaßt und sind theils Verbindungs- theils Zersetzungserscheinungen, theils beide zusammen. Bis jetzt kennt man namentlich das Platin, die Schwefelsäure und eine Klasse in Zersetzung begriffener organischer Verbindungen, welche die sog. Proteinkörper umfassen, durch welche derartige Erscheinungen hervorgerufen werden. So können wir mittels Platinschwamm Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser verbinden, mittels Platinmohr Weingeist und Sauerstoff in Essigsäure und Wasser verwandeln, durch Schwefelsäure die Vereinigung der Stärkmehlelemente mit den Wasserelementen zu Zucker bewerkstelligen, aber auch die Weingeistelemente in Aether und Wasser zerlegen, durch Hefen und andere in Zersetzung übergehende Proteinkörper die Gährung des Zuckers d. h. das Zerfallen desselben in Weingeist und Kohlensäure veranlassen u. s. w. Diese Erscheinungen, auf die wir später bei den betreffenden Gegenständen zurückkommen, werden von verschiedenen Naturforschern einer besonderen Kraft, der

sog. katalytischen Kraft zugeschrieben; da jedoch die griechische katalysis eine Zerstörung ausdrückt und diese nur in einem gewissen Sinn und für besondere Fälle bei den Contacterscheinungen eintritt, so dürfte, wenn wir überhaupt zur Annahme einer sonst uns gänzlich unbekannten Kraft für die Erklärung dieser Erscheinungen berechtigt sind, der Ausdruck metalytische Kraft zweckmäßiger sein, da das Wort metalysis nur eine Umänderung ausdrückt.

Katalytische oder metalytische Kraft.

Vierte Vorlesung.

Ueber die Gewichts- und Raumverhältnisse der chemischen Verbindungen.

Ungestörte Neutralität.

In der zweiten Vorlesung (S. 14) ist ein, wenn auch nur relativer Begriff der chemischen Neutralität dargelegt worden und in der dritten Vorlesung (S. 20) haben wir die Erscheinungen der doppelten Wahlverwandtschaft kennen gelernt. Bei der gleichzeitigen Berücksichtigung beider Erscheinungen stellt sich eine Thatsache heraus, deren Erkenntniß die wichtigsten Folgen für unsere Wissenschaft gehabt hat. Wenn man die oft erwähnte Seifensiederlauge mit so viel Schwefelsäure vermischt, daß die alkalischen Eigenschaften der ersteren verschwinden, ohne daß die sauren Eigenschaften der letzteren hervortreten, ferner in verdünnter Salpetersäure so viel Marmor (kohlensauren Kalk) auflöst, als dieses bei gelinder Erwärmung möglich ist, so erhält man zwei Flüssigkeiten, die vollkommen neutral sind; die in ihnen gelösten Salze, das schwefelsaure Kali und der salpetersaure Kalk, zersetzen sich durch Umtausch ihrer Bestandtheile zu salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Kalk, welcher letzterer als ein schwer lösliches Pulver abgeschieden wird. Untersucht man die Flüssigkeit und das Pulver auf Geschmack und das Verhalten gegen Pflanzenfarben, so wird man keine Eigenschaft einer freien Basis oder Säure auffinden können. Hieraus geht hervor, daß die mit dem Kali (der Seifensiederlauge)

verbunden gewesene Schwefelsäure nicht mehr und nicht weniger vorhanden ist, um allen Kalk des salpetersauren Salzes zu neutralisiren, und umgekehrt die in letzterem enthaltene Salpetersäure gerade hinreichend ist, um das Kali zu sättigen, daß also bei der Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft die Neutralität ungestört bleibt. Diese Erscheinung zeigt sich nun immer da, wo eine vollständige Zersetzung der auf einander wirkenden Salze stattfindet und gab schon bei ihrer Entdeckung die Veranlassung zu der Annahme, daß die Zusammensetzung der neutralen Salze bestimmten Gesetzen unterliegen müsse und daß man die Zusammensetzung vieler Salze im Voraus durch Berechnung bestimmen könne, wenn man die Zusammensetzung der Salze einer Basis mit allen Säuren und die einer Säure mit allen Basen durch die Analyse genau ermittelt habe. Auf dieser bereits zu Ende des vorigen Jahrhunderts gemachten Grundlage beruhen die später ermittelten Gesetze der Stöchiometrie, als deren Grundlehre sich herausstellte, daß die Körper bei ihrer chemischen Verbindung unter bestimmten Verhältnissen immer in bestimmten Gewichtsmengen zusammentreten. Wenn man in einer flachen Platinschale 31¾ Gran reine Kupferfeilspäne durch die Flamme einer starken Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt, so wird jene bald schwarz werden und beim Wägen eine Gewichtsvermehrung gefunden werden; zerreibt man öfters die erkaltete Masse und erhitzt dann dieselbe wiederholt, so wird man endlich auf einen Zeitpunkt kommen, wo das Gewicht nicht mehr zunimmt, sondern selbst nach lange fortgesetztem Erhitzen die durch den Sauerstoff der Luft gebildete Kupferverbindung ein constantes Gewicht von 39¾ Gran zeigt; das Kupfer verhält sich also in dieser Verbindung zu dem Sauerstoff wie 31¾ : 8, d. h. das schwarze Oxyd besteht aus 31¾ Gran Kupfer und 8 Gran Sauerstoff. Wenn man diese Verbindung in einem passenden Apparat mit Wasserstoffgas erhitzt, so wird, wie bei dem in voriger Vorlesung (S. 21 f.) angeführten Versuch, wo das mittels Wasserdämpfen oxydirte Eisen durch Wasserstoffgas wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt wurde, der Sauerstoff von dem Wasserstoff aufgenommen und Was-

Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen.

ser gebildet, das Kupfer aber wieder metallisch dargestellt; das gebildete Wasser wird über einen Körper geleitet, der es begierig anzieht und durch dessen Gewichtsvermehrung bestimmt. Zu diesem Zweck verfährt man auf die Weise: Man bringt die ganze Menge der schwarzen Kupferverbindung in die Kugel einer einkugelig ausgeblasenen Glasröhre, setzt diese mit der einen Oeffnung luftdicht an einen Apparat, aus welchem sich trockenes, d. h. über geschmolzenen salzsauren Kalk geleitetes Wasserstoffgas entwickelt, während die andere Oeffnung der Glasröhre mit einer anderen Röhre verbunden wird, welche mit zerstückeltem Chlorcalcium angefüllt und genau abgewogen ist, treibt hierauf aus dem Innern des Apparates durch das entwickelt werdende Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus und erhitzt erst dann das in der Kugel befindliche oxydirte Kupfer durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum anfangenden Glühen und so lange unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoffgas, bis der Inhalt der Kugel wieder kupferroth geworden ist und sich an den kälteren Theilen der Glasröhre kein Beschlag von verdichtetem Wasser mehr zeigt. Nimmt man in diesem Zeitpunkt die hintere mit salzsaurem Kalk (Chlorcalcium) gefüllte Röhre ab und wägt sie rasch, so wird man eine Gewichtszunahme von 9 Gran erhalten, dagegen das Kupfer wieder um 8 Gran leichter oder eben so schwer finden, als es vor dem Glühen an der Luft war. Die Gewichtszunahme in der mit salzsaurem Kalk gefüllten Röhre ist dadurch bedingt, daß dieser das aus dem Sauerstoff der schwarzen Kupferverbindung und dem zugeleiteten Wasserstoff gebildete Wasser aufgenommen hat; da nun die Kupferverbindung 8 Gran am Gewicht abgenommen, dagegen die mit salzsaurem Kalk gefüllte Röhre an 9 Gran zugenommen hat, so muß das Wasser aus 8 Gran Sauerstoff und 1 Gran Wasserstoff bestehen. In diesen Verhältnissen, nämlich wie $31\frac{3}{4} : 8$ und $8 : 1$, vereinigen sich nun immer Kupfer mit Sauerstoff zu Kupferoxyd und Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser, sie mögen auf die eine oder die andere Weise auf einander wirken; ein Ueberschuß des einen oder des anderen Körpers bleibt auf jeden Fall ungebunden. Die beim Erhitzen des Kupfers anfangs stattgefundene ge-

ringere Gewichtszunahme, als 8 auf 31¾, ist nicht dadurch bedingt, daß eine Verbindung mit geringerem Sauerstoffgehalt entsteht, sondern nur durch die schrittweise stattfindende Veränderung des Kupfers, bis die oberflächlich gebildete Verbindung durch Zerreiben wieder entfernt worden ist. Wie für die genannten Stoffe, so hat man auch für die meisten übrigen einfachen Körper durch genaue Untersuchungen die Verhältnisse ermittelt, in welchen sie sich mit dem Sauerstoff verbinden, und die Reihen von Zahlen, die hierbei erhalten worden sind, die Mischungsgewichte der Stoffe genannt, da sie das Gewicht angeben, in welchem sich ein Körper mit 8 Gewichtsth. Sauerstoff in dem einfachsten Verhältnisse verbindet. Diese Zahlen sind von so hoher Wichtigkeit für die Chemie geworden, daß sie in nachstehender Tabelle für sämmtliche einfache Stoffe mit Beifügung der dafür gebräuchlichen Bezeichnungen angeführt werden müssen.

Mischungsgewichte und chemische Bezeichnung der einfachen Stoffe.

8 Gran, Loth, Pfund u. s. w. Sauerstoff können sich verbinden mit:

*9,144	Gr.,	Lth.,	Pf.	ꝛc. Alaunerdemetall	oder	Al	zu	Al_2O_3.
*43,081	=	=	=	= Antimon	=	Sb	=	SbO_3.
*25,110	=	=	=	= Arsen	=	As	=	AsO_3.
68,640	=	=	=	= Barytmetall	=	Ba	=	BaO.
*4,646	=	=	=	= Beryllmetall	=	Be	=	Be_2O_3.
103,571	=	=	=	= Blei	=	Pb	=	PbO.
*3,629	=	=	=	= Bor	=	B	=	BO_3.
80,000	=	=	=	= Brom	=	Br	=	BrO.
55,833	=	=	=	= Cadmium	=	Cd	=	CdO.
46,051	=	=	=	= Cerium	=	Ce	=	CeO.
35,463	=	=	=	= Chlor	=	Cl	=	ClO.
*17,507	=	=	=	= Chrom	=	Cr	=	Cr_2O_3.
28,000	=	=	=	= Eisen	=	Fe	=	FeO.

Anmerkung. Die mit * bezeichneten Zahlen haben eine andere Aequivalentenzahl, worüber die folgende Tabelle zu vergleichen ist.

18,834	Gr.,	Lth.,	Pf. ꝛc.	Fluor **)	oder	F		—.
*65,555	=	=	=	Gold	=	Au	zu	AuO_3.
126,845	=	=	=	Jod	=	I	=	IO.
98,841	=	=	=	Iridium	=	Ir	=	IrO.
39,115	=	=	=	Kalimetall	=	K	=	KO.
20,000	=	=	=	Kalkmetall	=	Ca	=	CaO.
29,568	=	=	=	Kobalt	=	Co	=	CoO.
6,000	=	=	=	Kohlenstoff	=	C	=	CO.
31,728	=	=	=	Kupfer	=	Cu	=	CuO.
37,150	=	=	=	Lanthan	=	La	=	LaO.
6,440	=	=	=	Lithonmetall	=	Li	=	LiO.
12,651	=	=	=	Magnesiametall	=	Mg	=	MgO.
27,716	=	=	=	Mangan	=	Mn	=	MnO.
47,960	=	=	=	Molybdän	=	Mo	=	MoO.
22,973	=	=	=	Natronmetall	=	Na	=	NaO.
29,622	=	=	=	Nickel	=	Ni	=	NiO.
99,722	=	=	=	Osmium	=	Os	=	OsO.
53,359	=	=	=	Palladium	=	Pd	=	PdO.
31,436	=	=	=	Phosphor	=	P	=	PO.
98,841	=	=	=	Platin	=	Pt	=	PtO.
100,000	=	=	=	Quecksilber	=	Hy	=	HyO.
52,196	=	=	=	Rhodium	=	R	=	RO.
52,163	=	=	=	Ruthenium	=	Ru	=	RuO.
16,000	=	=	=	Schwefel	=	S	=	SO.
39,631	=	=	=	Selen	=	Se	=	SeO.
108,000	=	=	=	Silber	=	Ag	=	AgO.
*7,407	=	=	=	Silicium	=	Si	=	SiO_3.
14,000	=	=	=	Stickstoff	=	N	=	NO.
43,841	=	=	=	Strontianmetall	=	Sr	=	SrO.
92,448	=	=	=	Tantalmetall	=	Ta	=	TaO.
64,250	=	=	=	Tellurmetall	=	Te	=	TeO.
59,646	=	=	=	Thorerdemetall	=	Th	=	ThO.
24,332	=	=	=	Titanmetall	=	Ti	=	TiO.
60,000	=	=	=	Uranmetall	=	U	=	UO.
68,578	=	=	=	Vanadium	=	V	=	VO.

**) Das Fluor ist noch nicht mit Sauerstoff verbunden und seine Zahl aus der Analogie berechnet worden.

1,000	Gr.,	Lth.,	Pf.	ꝛc.	Wasserstoff	oder	H	zu	HO.
*71,066	=	=	=	=	Wismuth	=	Bi	=	Bi_2O_3.
*47,398	=	=	=	=	Wolfram	=	W	=	WO_2.
32,254	=	=	=	=	Yttererdemetall	=	Y	=	YO.
32,528	=	=	=	=	Zink	=	Zn	=	ZnO.
58,920	=	=	=	=	Zinn	=	Sn	=	SnO.
*22,446	=	=	=	=	Zirkonmetall	=	Zr	=	Zr_2O_3.
?	=	=	=	=	Didymmetall	=	D	=	DO.
?	=	=	=	=	Erbinmetall	=	E	=	EO.
?	=	=	=	=	Niobmetall	=	Nb	=	Nb_2O_3.
?	=	=	=	=	Pelopmetall	=	Pe	=	Pe_2O_3.
?	=	=	=	=	Terbinmetall	=	Tb	=	TbO.
?	=	=	=	=	Norinerde	=	No	=	No_2O_3.

Aequivalente. In Folge anderweiter Untersuchungen kam man zu der höchst interessanten Entdeckung, daß die in obiger Tabelle angegebenen Zahlen nicht allein das Verhältniß ausdrücken, in welchem sich die einfachen Stoffe mit Sauerstoff verbinden, sondern auch (bei den in obiger Tabelle mit einem * bezeichneten nach einer Multiplication mit $1\frac{1}{2}$ oder 3, je nachdem die Sauerstoffverbindung auf 2 oder 1 Mischungsgewicht Radikal 3 Mischungsgewichte Sauerstoff enthält) das, in welchem sie sich unter einander verbinden und in welchem sie sich gegenseitig vertreten können. Die hierauf sich beziehenden Zahlen heißen deßhalb die chemischen Verhältnißzahlen; bei ihrer Aufstellung wird entweder der Wasserstoff, als derjenige Körper, welcher die größte Sättigungscapacität besitzt, d. h. in der kleinsten Menge mit den übrigen Stoffen in Verbindung tritt, oder der Sauerstoff, als derjenige Körper, der sich mit Ausnahme des Fluors mit allen übrigen einfachen Stoffen verbindet, als Einheit angenommen, wonach wir folgende Reihen erhalten.

		Aequivalente.		
		Wasserst. = 1,0.		Sauerst. = 100,000.
Wasserstoff, Hydrogenium	=	= 1,000.	=	= 12,500.
Kohlenstoff, Carbonium	=	= 6,000.	=	= 75,000.

	Aequivalente.	
	Wasserst. = 1,0.	Sauerst. = 100,000.
Lithonmetall, Lithium	⸗ = 6,440.	⸗ = 80,375.
Beryllmetall, Beryllium	⸗ = 6,968.	⸗ = 87,100.
Sauerstoff, Oxygenium	⸗ = 8,000.	⸗ = 100,000.
Bor, Borium	⸗ = 10,914.	⸗ = 136,204.
Magnesiametall, Magnium	⸗ = 12,651.	⸗ = 158,140.
Alaunerdemetall, Alumium	⸗ = 13,716.	⸗ = 171,167.
Stickstoff, Nitrogenium	⸗ = 14,000.	⸗ = 175,000.
Schwefel, Sulphur	⸗ = 16,000.	⸗ = 200,000.
Fluor, Fluorium	⸗ = 18,834.	⸗ = 235,435.
Kalkmetall, Calcium	⸗ = 20,000.	⸗ = 250,000.
Kiesel, Silicium	⸗ = 22,221.	⸗ = 277,312.
Natronmetall, Natrium	⸗ = 22,973.	⸗ = 287,170.
Titanmetall, Titanium	⸗ = 24,332.	⸗ = 303,662.
Chrommetall, Chromium	⸗ = 26,271.	⸗ = 328,300.
Manganmetall, Manganium	⸗ = 27,716.	⸗ = 345,887.
Eisen, Ferrum	⸗ = 28,000.	⸗ = 350,000.
Kobalt, Cobaltum	⸗ = 29,568.	⸗ = 368,991.
Nickel, Nicolum	⸗ = 29,622.	⸗ = 369,675.
Phosphor, Phosphorum	⸗ = 31,436.	⸗ = 392,286.
Kupfer, Cuprum	⸗ = 31,728.	⸗ = 396,633.
Yttererdemetall, Yttrium	⸗ = 32,254.	⸗ = 402,514.
Zink, Zincum	⸗ = 32,528.	⸗ = 406,600.
Zirkonmetall, Zirconium	⸗ = 33,670.	⸗ = 420,201.
Chlor, Chloreum	⸗ = 35,463.	⸗ = 443,280.
Lanthanmetall, Lanthanium	⸗ = 37,150.	⸗ = 451,879.
Kalimetall, Kalium	⸗ = 39,115.	⸗ = 488,940.
Selen, Selenium	⸗ = 39,631.	⸗ = 494,582.
Strontianmetall, Strontium	⸗ = 43,841.	⸗ = 548,020.
Cermetall, Cerium	⸗ = 46,051.	⸗ = 574,796.
Molybdän, Molybdaenium	⸗ = 47,960.	⸗ = 598,520.
Ruthenmetall, Ruthenium	⸗ = 52,163.	⸗ = 651,000.
Rhodium, Rhodium	⸗ = 52,196.	⸗ = 651,387.
Palladium, Palladium	⸗ = 53,359.	⸗ = 665,899.
Cadmium, Cadmium	⸗ = 55,833.	⸗ = 696,767.
Zinn, Stannum	⸗ = 58,920.	⸗ = 735,296.

	Aequivalente.			
		Wasserst.=1,0.		Sauerst.=100,000.
Thormetall, Thorium	"	= 59,646.	"	= 744,910.
Uranmetall, Uranium	"	= 60,000.	"	= 750,000.
Tellurmetall, Tellurium	"	= 64,250.	"	= 801,760.
Barytmetall, Baryum	"	= 68,640.	"	= 858,010.
Vanadin, Vanadium	"	= 68,578.	"	= 855,846.
Arsen, Arsenium	"	= 75,329.	"	= 940,084.
Brom, Bromium	"	= 80,000.	"	=1000,000.
Tantalmetall, Tantalium	"	= 92,448.	"	=1153,715.
Wolframmetall, Wolframium	"	= 94,795.	"	=1183,000.
Platin, Platinum	"	= 98,841.	"	=1233,499.
Irid, Iridium	"	= 98,841.	"	=1233,499.
Osmium, Osmium	"	= 99,722.	"	=1244,487.
Quecksilber, Hydrargyrum	"	=100,000.	"	=1250,000.
Blei, Plumbum	"	=103,571.	"	=1294,645.
Wismuth, Bismuthum	"	=106,600.	"	=1330,370.
Silber, Argentum	"	=108,000.	"	=1350,000.
Jod, Jodium	"	=126,845.	"	=1565,570.
Antimon, Stibium	"	=129,243.	"	=1612,904.
Gold, Aurum	"	=196,665.	"	=2458,330.

Didymmetall, Erbinmetall, Niobium, Norinmetall, Pelopium und Terbinmetall?

Anwendung der Aequivalente.

Die Kenntniß der Aequivalente ist nicht allein für den theoretischen, sondern auch für den technischen Chemiker von der größten Wichtigkeit, indem er hierdurch nicht allein das Verbindungsverhältniß der Körper unter einander, sondern auch das Verhältniß kennen lernt, in welchem Verbindungen der ersten Ordnung durch einfache Stoffe zersetzt werden und hierzu nicht mühsames Probiren und Zeitaufwand erforderlich ist. Die Tabelle zeigt, daß bei den einfachen Verbindungsverhältnissen 1 Gewichtsth. Wasserstoff mit 6 Gewichtsth. Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, mit 8 Gewichtsth. Sauerstoff zu Wasser, mit 16 Gewichtsth. Schwefel zu Schwefelwasserstoff, mit 18,8 Gewichtsth. Fluor zu Fluorwasserstoff, mit 35,4 Gewichtsth. Chlor zu Chlorwasserstoff, mit 39,6 Gewichtsth. Selen zu

Selenwasserstoff, mit 80 Gewichtsth. Brom zu Bromwasserstoff, mit 126,8 Gewichtsth. Jod zu Jodwasserstoff zusammentritt und daß zur Zersetzung einer dieser Verbindungen in den angegebenen Gewichtsverhältnissen das durch eine Aequivalentenzahl ausgedrückte Gewicht eines anderen Körpers erforderlich ist. Zugleich giebt uns diese Tabelle die Anleitung, bei den Zersetzungen die billigsten Materialien aussuchen zu können. Wenn man z. B. aus einer Auflösung, in welcher 108 Loth Silber gelöst sind, dieses durch andere Metalle ausscheiden will, so bedarf man hierzu 32,5 Loth Zink, oder 31,7 Loth Kupfer, oder 28 Loth Eisen; und man wird gewiß letzteres vorziehen, da es nicht allein in einer geringeren Menge erforderlich, sondern auch an und für sich billiger ist.

Multiple Proportionen.

Verschiedene einfache Körper haben die Eigenschaft, sich mit mehreren anderen Grundstoffen in mehr als einem Verhältniß zu verbinden, worin aber kein Widerspruch mit dem in der heutigen Vorlesung (S. 26) ausgesprochenen Gesetz, daß die Körper sich nur in bestimmten Gewichtsverhältnissen mit einander verbinden, zu suchen ist, da die weiteren Verbindungen eines Körpers mit einem anderen nicht ein beliebiges Mehr oder Weniger von diesem, sondern stets ein unveränderliches, durch die bei der Verbindung gegebenen Bedingungen bestimmtes Verhältniß enthalten und dieses immer durch eine einfache Multiplikation mit dem ersten Verhältniß ausgedrückt wird. Man nennt diese verschiedenen Verbindungsverhältnisse die **multiplen Proportionen**; so verbinden sich:

14 Gewichtsth. Stickstoff mit 8 Gewichtsth. Sauerstoff, aber auch
14 " " Stickstoff " 16 " " Sauerstoff,
14 " " Stickstoff " 24 " " Sauerstoff,
14 " " Stickstoff " 32 " " Sauerstoff und
14 " " Stickstoff " 40 " " Sauerstoff.

Betrachtet man nun die verschiedenen Zahlen, in welchen sich der Sauerstoff mit dem Stickstoff verbindet, so findet man, daß die vier höheren Verbindungsverhältnisse immer ein

Multiplum des ersten sind. Nicht immer lassen sich aber die Multipla durch ganze Zahlen ausdrücken; so haben wir in den verschiedenen Verbindungen des Mangans mit dem Sauerstoff folgende Zahlenreihe:

27,7 Gewichtsth. Mangan mit 8 Gewichtsth. Sauerstoff,
27,7 " " Mangan " 12 " " Sauerstoff,
27,7 " " Mangan " 16 " " Sauerstoff,
27,7 " " Mangan " 24 " " Sauerstoff und
27,7 " " Mangan " 28 " " Sauerstoff.

Man ersieht hieraus, daß die Sauerstoffmenge in der zweiten und fünften Verbindung sich zu der in der ersten wie $1\frac{1}{2}$ und $3\frac{1}{2}$: 1 verhält. Kleinere Bruchverhältnisse kommen aber bei den Verbindungen nicht vor und kommen sie vor, so sind sie nur anscheinend, indem man dann entweder nicht mehr mit einer wirklichen Verbindung der ersten Ordnung zu thun hat oder die Verbindung sich noch nicht über den ganzen Körper ausgedehnt hat, wie z. B. beim Oxydiren des Kupfers. So kennen wir eine Verbindung, bei welcher mit

27,7 Gewichtsth. Mangan 10 Gewichtsth. Sauerstoff

verbunden sind, also anscheinend darin der Sauerstoff sich zu dem der oben angegebenen ersten Verbindung wie $1\frac{1}{4}$: 1 verhält. Genaue Untersuchungen haben aber dargethan, daß diese Verbindung nicht als eine der ersten Ordnung, sondern als eine von der ersten und dritten Manganverbindung zu betrachten ist.

Gemäß einer besonderen Ansicht, der zu Folge man keine Bruchverhältnisse in den chemischen Verbindungen annehmen darf, werden auch die bei den Verbindungen des Mangans und anderer Körper vorkommenden Bruchverhältnisse dadurch beseitigt, daß man die Verhältnisse beider in Verbindung getretenen Stoffe verdoppelt, wonach die Zusammensetzung der zweiten und fünften Manganverbindung durch

$2 \times 27{,}7$ (55,4) Mangan $+ 2 \times 12$ (24) Sauerstoff, und
$2 \times 27{,}7$ (55,4) " $+ 2 \times 28$ (56) Sauerstoff

ausgedrückt wird und sich das Mischungsgewicht des Mangans zu dem des Sauerstoffes in beiden Verbindungen wie 2:3 und 2:7 verhält.

Gesetzmäßigkeit der Verbindungen zweiter Ordnung.

Bereits in der zweiten Vorlesung (S. 14) haben wir einen Fall kennen lernen, daß bei der Vereinigung der Säuren und Basen ein Punkt eintritt, bei welchem die früheren Eigenschaften beider Körper gänzlich verschwinden und eine neue Verbindung entstanden ist; dieser Punkt ist nun ebenfalls kein zufälliger, sondern ein fest bestimmter in Beziehung auf die Gewichtsverhältnisse; in keiner Weise können diese zwischen beiden Körpern zur Bildung eines neutralen Salzes abgeändert werden. So wie sich nun ein bestimmtes Verhältniß zwischen Säuren und Basen, die zusammengesetzter Beschaffenheit sind, herausstellt, so findet ein ganz Gleiches zwischen allen übrigen zusammengesetzten Körpern, wenn sie zur weiteren chemischen Verbindung geneigt sind, statt und kann zur Erzeugung einer bestimmten Verbindung nicht abgeändert werden. Die Sättigungscapacität der zusammengesetzten Körper zu einander wird immer durch das Mischungsgewicht ihrer Bestandtheile ausgedrückt, da dieses bei der chemischen Verbindung keine Veränderung erleidet, und verbindet sich ein zusammengesetzter Körper mit einem anderen in mehr als einem Verhältnisse, so sind, ganz wie bei der Verbindung zweier einfacher Stoffe, die höheren Verhältnisse immer Multipla oder aliquote Theile des ersten Verhältnisses. So ist das Mischungsgewicht des Kalkes, welcher aus gleichen Aequivalenten eines besonderen Metalles und Sauerstoff besteht, $= 20 + 8$ (28) und das der Salpetersäure, welche aus 1 Mischungsgew. Stickstoff und 5 Mischungsgew. Sauerstoff besteht, $= 14 + 5 \times 8$ (54); sollen beide mit einander ein neutrales Salz bilden, so ist auf 28 Loth Kalk so viel wässerige Salpetersäure erforderlich, daß darin 54 Loth wasserfreie Säure enthalten sind. Wird die erhaltene Lösung zur Trockne verdunstet, so erhält man genau 82, also $28 + 54$ Loth neutralen salpetersauren Kalk; will man aus diesem durch eine andere mächtigere Säure, z. B. durch Schwefelsäure, welche aus 1 Mischungsgew. Schwefel und 3 Mischungs-

gew. Sauerstoff besteht und ihr Aequivalent deßhalb durch 16 + 3 × 8 = 40 ausgedrückt wird, die Salpetersäure abscheiden, so braucht man hierzu so viel wasserhaltige Säure, daß dieselbe 40 Loth wasserfreie Schwefelsäure enthält, und (wenn die Operation in einem gläsernen Destillirapparat unternommen wird) nach Beendigung des Processes eine Quantität wässerige Salpetersäure, die wiederum 54 Loth wasserfreie Säure enthält, und als Rückstand schwefelsauren Kalk, welcher nach dem Trocknen und Erhitzen 68, also 28 + 40 Loth wiegt. Will man diesen durch Erhitzen mit Kohle seines Sauerstoffes berauben, so braucht man hierzu, da im Kalk 1 Mischungsgew. und in der Schwefelsäure 3 Mischungsgew. Sauerstoff enthalten sind, 2 Mischungsgew., also 12 Loth Kohle, welche bei diesem Proceß in 2 Mischungsgew. Kohlensäure, die aus 1 Mischungsgew. Kohle und 2 Mischungsgew. Sauerstoff besteht, verwandelt wird; als Rückstand erhält man 36, also 20 + 16 Loth einer Verbindung, welche aus gleichen Mischungsgew. Kalkmetall und Schwefel besteht. Eine andere praktische Anwendung des Gesetzes der bestimmten Verbindungsverhältnisse zusammengesetzter Körper haben wir bei den Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft. Will man z. B. salpetersauren Kalk durch kohlensaures Kali in salpetersaures Kali verwandeln, so muß man, damit die Zersetzung vollständig erfolge, aber auch kein Ueberschuß von kohlensaurem Kali verwendet werde, auf 82 (welche Zahl das Mischungsgewicht des salpetersauren Kalks ausdrückt) Loth salpetersauren Kalk eine Menge kohlensaures Kali nehmen, welche diejenige Menge von Kali und Kohlensäure enthält, um der Salpetersäure wie dem Kalk des salpetersauren Salzes äquivalent zu sein. Das Mischungsgew. des Kalis (welches aus gleichen Mischungsgew. Kalimetall und Sauerstoff besteht) ist = 39,115 + 8, also 47,115 und das der aus 1 Mischungsgew. Kohle und 2 Mischungsgew. Sauerstoff bestehenden Kohlensäure = 6 + 2 × 8, also 22; da nun das kohlensaure Kali aus gleichen Mischungsgewichten Kali und Kohlensäure besteht, so sind 47,115 + 22, also 69,115 Loth kohlensaures Kali zur Zersetzung der oben genannten Menge salpetersauren Kalks erforderlich und man

erhält als Zersetzungsprodukte 47,115 + 54 = 101,115 Loth salpetersaures Kali und 28 + 22 = 50 Loth kohlensauren Kalk.

Chemische Zeichensprache.

In der oben aufgestellten Tabelle (s. S. 28 ff.) über die Mischungsgewichte der einfachen Stoffe sind die chemischen Bezeichnungen für dieselben mit angeführt worden. Diese werden aus dem Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens des Stoffes und, wenn mehrere mit demselben Buchstaben beginnen, durch Beisetzung des ersten Vokales oder, wenn auch dieser bei mehreren Worten gleich ist, durch Beifügung des Consonanten gebildet. So haben wir C für Carbonium, Ca für Calcium, Ce für Cerium, Co für Cobaltum, Cu für Cuprum, Cd für Cadmium, Cl für Chlorium, Cr für Chromium u. s. w. Diese Zeichen drücken zugleich das Mischungsgewicht oder Aequivalent aus. Für die Bezeichnung der Verbindungen erster Ordnung werden die chemischen Symbole der Bestandtheile neben einander gestellt; so bezeichnet CaO Sauerstoffcalcium, CaCl Chlorcalcium, CaS Schwefelcalcium u. s. w. Bestehen mehrere Verbindungen zweier Stoffe unter einander, so werden die Multipla des einen Bestandtheiles durch Beisetzung der entsprechenden Zahl ausgedrückt, wie wir auf diese Weise für die Bezeichnung der oben genannten Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff die Symbole NO, NO_2, NO_3, NO_4 und NO_5 und für die des Mangans MnO, $MnO_{1,5}$ (Mn_2O_3), MnO_2, MnO_3 und $MnO_{3,5}$ (Mn_2O_7) erhalten, die wiederum zugleich die Mischungsgewichte oder Aequivalente ausdrücken. Für die Bezeichnung der Verbindungen zweiter Ordnung setzt man die der Verbindungen erster Ordnung neben einander, trennt sie aber passend durch ein Komma. So wird z. B. die neutrale Verbindung des Kalkes mit Salpetersäure durch CaO, NO_5, des schwefelsauren Kalis durch KO, SO_3, die schwefelsaure Alaunerde durch $Al_2O_3, 3SO_3$ ausgedrückt. Treten Verbindungen dieser Ordnung zu einer der dritten zusammen, so werden die chemischen Bezeichnungen der zweiten Ordnung durch ein Pluszeichen verbunden; so bezeichnet $KO_3, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3$ das aus schwefelsaurem Kali und

schwefelsaurer Alaunerde bestehende, unter dem Namen Alaun bekannte Doppelsalz. Diese Bezeichnungsweise der einfachen Stoffe und ihrer Verbindungen zeigt uns nicht allein augenblicklich die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Körper an, sondern läßt sich auch dazu benutzen, die verwickeltsten chemischen Processe durch die kürzesten Schemata zu erklären. So wird die beim Erhitzen des Bleioxydes mit Kohle stattfindende Zersetzung durch

$$2\,PbO + C = 2\,Pb + CO_2 \text{ oder } Pb_2\overset{CO_2}{\overbrace{O_2 + C}},$$

die des salpetersauren Bleioxydes durch Schwefelsäure durch

$$PbO,\ NO_5 + SO_3 = PbO,\ SO_3 + NO_5 \text{ oder durch}$$

$$\underbrace{PbO,\ \overset{\frown}{NO_5} + SO_3}_{PbO,\ SO_3}$$

und die des salpetersauren Bleioxydes durch kohlensaures Kali durch

$$PbO,\ NO_5 + KO,\ CO_2 = PbO,\ CO_2 + KO,\ NO_5$$

oder durch

$$\underbrace{\underbrace{PbO,}\ \underbrace{NO_5 \quad + \quad KO,}_{KO,\ NO_5}\ \underbrace{CO_2}}_{PbO,\ CO_2}$$

oder durch

$$PbO,\ CO_2 \left\{\overset{\text{salpetersaures Bleioxyd}}{\overbrace{\begin{matrix} PbO & + & NO_5 \\ CO_2 & + & KO \end{matrix}}}\right\} KO,\ NO_5$$

$$\underbrace{\qquad\qquad}_{\text{kohlensaures Kali}}$$

oder endlich durch

salpersaures Bleioxyd

$$\underbrace{PbO \quad + \quad NO_5}$$

$$\overbrace{KO \quad + \quad CO_2}$$

kohlensaures Kali

ausgedrückt und man kann sich so nicht allein einen leichten Ueberblick über den stattfindenden Proceß, sondern auch über die Gewichtsverhältnisse der auf einander wirkenden Körper verschaffen.

Raumverhältnisse der chemischen Verbindungen.

Die Bestimmtheit der chemischen Verbindungsverhältnisse tritt mit der größten Einfachheit bei den luftförmigen oder in diesen Zustand überführbaren Körpern in Beziehung auf den Raum ein, in welchem sie sich vereinigen, so daß zu Folge der bis jetzt gemachten Erfahrungen das Gesetz aufgestellt werden konnte: luftförmige Körper verbinden sich in einfachen Raumverhältnissen und das Produkt der Verbindung, wenn es selbst wieder luftförmiger Beschaffenheit ist oder in diesen Zustand übergeführt werden kann, steht in einem einfachen Raumverhältnisse zu den Bestandtheilen, denn es ist entweder gleich dem Raume beider in Verbindung getretenen Körper oder es hat eine Verdichtung (nur in einem Falle — bei der Verbindung des Schwefels mit Quecksilber — eine Raumvermehrung) erlitten. So verbinden sich

1 Maaß Chlorgas und 1 Maaß Wasserstoffgas zu 2 Maaß Chlorwasserstoffgas,

1 „ Stickstoffgas „ 1 „ Sauerstoffgas zu 2 Maaß Stickstoffoxydgas,

in welchen Fällen also die Produkte gleich sind dem Raume der in Verbindung getretenen Körper. Die Verdichtungen finden statt entweder wie 7:6, z. B. verbinden sich

6 Maaß Schwefeldampf und 1 Maaß Wasserstoffgas zu 6 Maaß Schwefelwasserstoffgas,

oder wie 7 : 4, indem sich verbinden

6 Maaß Chlorgas und 1 Maaß Phosphordampf zu 4 Maaß Phosphorchlorürdampf,

oder wie 3 : 2, z. B. treten

2 Maaß Wasserstoffgas und 1 Maaß Sauerstoff zu 2 Maaß Wasserdampf zusammen,

oder wie 11 : 6, z. B. verbinden sich

10 Maaß Chlorgas und 1 Maaß Phosphordampf zu 6 Maaß Phosphorchloriddampf,

oder wie 10 : 6, indem sich verbinden

9 Maaß Sauerstoffgas und 1 Maaß Schwefeldampf zu 6 Maaß Schwefelsäuredampf,

oder wie 2 : 1, z. B. treten

1 Maaß Stickstoffgas und 3 Maaß Wasserstoffgas zu 2 Maaß Ammoniak,

1 „ Kohlenoxydgas und 1 Maaß Chlorgas zu 1 Maaß Phosgengas zusammen,

oder wie 5 : 2, indem sich verbinden

2 Maaß Wismuthdampf und 3 Maaß Chlorgas zu 2 Maaß Wismuthchloridgas,

oder wie 3 : 1, z. B. verbinden sich

1 Maaß Zinndampf und 2 Maaß Chlorgas zu 1 Maaß Zinnchloriddampf,

oder wie 7 : 2, indem sich

2 Maaß Stickstoffgas und 5 Maaß Sauerstoffgas zu 2 Maaß Salpetersäuredampf verbinden,

oder endlich wie 4 : 1, wie sich z. B. verbinden

3 Maaß Chlorgas und 1 Maaß Schwefeldampf zu 1 Maaß Schwefelchlorürdampf.

Die Raumverhältnisse solcher Körper, die an und für sich nicht flüchtig sind, d. h. nicht in den dampfförmigen Zu=

stand übergeführt werden können, lassen sich aus ihren gas- oder dampfförmigen Verbindungen durch Schlüsse aus Thatsachen bestimmen. So verbrennt z. B. die Kohle bei gehöriger Erhitzung in einem Raum von Sauerstoffgas zu Kohlensäure, ohne daß dessen Volumen vermehrt oder vermindert wird; bringt man diese Kohlensäure weiter mit glühender Kohle zusammen, so nimmt jene von dieser noch so viel auf, als sie bereits enthält; es verdoppelt sich das Volumen derselben und sie verwandelt sich in Kohlenoxyd; hieraus geht hervor, daß die Kohlensäure aus gleichen Raumtheilen Sauerstoffgas und Kohlendampf, das Kohlenoxyd aber aus 2 Raumtheilen Kohlendampf und 1 Raumtheil Sauerstoffgas oder aus gleichen Raumtheilen Kohlensäuregas und Kohlendampf besteht. Aus diesen Thatsachen läßt sich der Schluß folgern, daß alle Verbindungen selbst derjenigen Stoffe, die wir noch nicht in Dampfform überführen konnten, nach einfachen Raumverhältnissen zusammengesetzt sind.

Alle die Gesetze über die Gewichts- und Raumverhältnisse der chemischen Verbindungen sind auf dem Wege der chemischen Experimentalphilosophie im Laufe der letzten 50 Jahre erforscht worden und bestätigen die schon von den ältesten Philosophen gefaßte, im Buche der Weisheit (Cap. 2. V. 22) ausgesprochene Idee:

„Gott hat Alles nach Maaß, Zahl und Gewicht geordnet."

Fünfte Vorlesung.

Ueber die Gruppirung der einfachen Stoffe und Eintheilung in unorganische und organische Chemie.

Physikalische Eintheilung.

Die in der Tabelle (S. 30 ff.) aufgeführten Stoffe zerfallen in physikalischer Beziehung in zwei Hauptgruppen, in-

dem die größere Anzahl derselben, welche sich zugleich durch die Undurchsichtigkeit und in vielen Fällen durch einen besonderen Glanz auszeichnen, Leiter für Wärme und Elektricität sind, die kleinere Zahl aber, welche meist durchsichtig sind, Wärme und Elektricität gar nicht oder nur schwach leiten. Die erste Gruppe umfaßt die sog. **Metalle**, die zweite Gruppe die **Nichtmetalle** oder **Ametalle**. Die letzteren lassen sich in mehrere Unterabtheilungen bringen, welche durch das Verhalten gegen Wärme bedingt sind. Man hat nämlich

Nichtmetalle.

1) **beständig luftförmige Stoffe**, d. h. solche, die weder durch die stärkste Temperaturerniedrigung, noch durch Druck in den flüssigen oder festen Zustand übergeführt werden können; zu ihnen gehören der Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff;

2) **leicht vergasbare Stoffe**, d. h. solche, die bei einer mehr oder minder großen Einwirkung von Wärme luftförmig werden; zu ihnen gehören das schon bei gewöhnlicher Temperatur luftförmige Chlor, ferner das flüssige Brom und das feste Jod. Das hypothetische Fluor ist dieser oder der ersten Unterabtheilung anzureihen;

3) **feste, aber leicht schmelzbare und flüchtige Stoffe**, d. h. solche, die bei einer mehr oder minder starken Erhitzung erst schmelzen und sich nur bei höheren Temperaturgraden in Dampf verwandeln; dahin gehören der Schwefel, das Selen und der Phosphor;

4) **nicht schmelzbare und feuerbeständige Stoffe**, d. h. solche, die bei keinem möglichen Hitzgrad flüssig oder dampfförmig werden; zu ihnen gehören der Kohlenstoff, Kiesel und das Bor.

Metalle.

Die zweite Gruppe der einfachen Stoffe, welche die übrigen eben nicht genannten Körper umfaßt, besteht mit Ausnahme des flüssigen, nur bei sehr niedrigen Temperaturgraden erstarrenden Quecksilbers aus festen Gliedern, die sich

in Beziehung auf ihr spec. Gewicht (Eigenschwere) in zwei Unterabtheilungen ordnen lassen. Man hat nemlich:

1) leichte Metalle d. h. solche, die zum Theil leichter, zum Theil aber nur fünfmal schwerer als Wasser sind; dahin gehören das Metall des Kalis, Natrons, Lithons, Kalks, Strontians und Baryts, der Magnesia, Alaunerde, Beryllerde, Yttererde, Erbinerde, Terbinerde, Zirkonerde, Norinerde und Thorerde und das Cerer, Lanthan und Didym;

2) schwere Metalle d. h. solche, die fünfmal schwerer als Wasser sind, wozu alle übrigen noch nicht angeführten Stoffe, also das Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Uran, Zink, Cadmium, Blei, Wismuth, Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Gold, Zinn, Titan, Tantal, Pelopium, Niobium, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Chrom, Tellur, Arsen und Antimon gehören. Diese Metalle werden nach ihrem Verhalten im Feuer auch noch in leicht schmelzbare und schwer schmelzbare Metalle unterschieden.

Chemische Eintheilung.

In chemischer Beziehung werden die Ametalle, denen dann noch das Tellur, Arsen und Antimon aus der Gruppe der Metalle zugerechnet werden müssen, in wirkliche nicht metallische und in metallähnliche Stoffe eingetheilt. Die ersteren, welche auch Ametalle im engeren Sinn heißen, zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich mit den übrigen nicht metallischen und metallischen Stoffen sehr häufig unter Feuerentwicklung verbinden, weßhalb sie auch die Zünder oder, da sie sich überhaupt dem Sauerstoff analog verhalten, Oxygenoide genannt werden. Diese zerfallen:

Ametalle.

Zünder oder Oxygenoide.

Säure und Basenzeuger.

a) in Säure- und Basen-erzeugende Körper d. h. in solche Stoffe, welche bei der Verbindung mit anderen Körpern sowohl Säuren als Basen bilden können; sie zergliedern sich:

1) in Säureerzeuger, die jedoch niemals selbst als Säure-

radikal auftreten d. h. nicht selbst säuerungsfähig sind; hierher gehört nur der Sauerstoff und vielleicht auch das hypothetische Fluor,

Kieszeuger. 2) in Säureerzeuger, welche auch als Säureradikal auftreten d. h. mit Sauerstoff saure Verbindungen bilden; dahin gehören der Schwefel, das Selen und Tellur, welche, da sie häufig in den sog. Kiesen vorkommen, auch Kieszeuger genannt werden können;

Salzzeuger. b) in Salz erzeugende Stoffe oder in Salzzeuger d. h. in solche Stoffe, welche mit den basenerzeugenden Metallen keine Basen, sondern neutrale salzähnliche Verbindungen bilden, wohin das Chlor, Brom und Jod gehören.

Metalloide oder Brenner. Die metallähnlichen Stoffe, im engeren Sinn Metalloide genannt, zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich häufig bei den Verbindungen mit den Oxygenoiden entzünden, weßhalb sie auch die Brenner genannt werden. Diese zerfallen:

Organogene. a) in Organogene d. h. in diejenigen Stoffe, welche vorzugsweise die materielle organische Grundlage der organisirten Körper bilden; zu ihnen gehören: der Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und

Oryktogene. b) in Oryktogene d. h. in solche Stoffe, welche vorzugsweise Bestandtheile von Mineralkörpern sind; diese zergliedern sich:

Erzzeuger. 1) in die wirklichen Erzzeuger d. h. in diejenigen Stoffe, welche am häufigsten als solche mit anderen Körpern verbunden im Mineralreich vorkommen und sich häufig unter einander vertreten; zu ihnen gehören der Phosphor, das Arsen und Antimon, und

Glaszeuger. 2) in Glaszeuger d. h. in solche Stoffe, die im oxydirten Zustande mit verschiedenen Basen verbunden durchsichtige glasähnliche Massen darstellen, die zum Theil auch natürlich vorkommen.

Die leichten und schweren Metalle lassen sich in chemischer Beziehung in mehrere Unterabtheilungen gruppiren und zwar die leichten Metalle: Leichte Metalle.

1) in die **Metalle der Alkalien**, welche noch leichter als Wasser sind, dieses unter Entwicklung von Wasserstoffgas, zum Theil auch unter Feuererscheinung zersetzen und mit Sauerstoff schmelzbare basische Oxyde bilden, welche sowohl für sich, als auch mit Kohlensäure oder Schwefelsäure verbunden in Wasser löslich sind; hierher gehört das Metall des Kalis, Natrons und Lithons; Alkalimetalle.

2) in die **Metalle der Erdalkalien**, welche 2 bis 4 mal schwerer als Wasser sind, dieses unter Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzen und mit Sauerstoff unschmelzbare basische Oxyde bilden, welche für sich schwierig, mit Kohlensäure oder Schwefelsäure verbunden wenig oder gar nicht in Wasser löslich sind; zu ihnen gehört das Metall des Kalk, Strontians und Baryts und der Magnesia, welches letztere aber sich dadurch von den drei ersteren unterscheidet, daß sein Oxyd mit Schwefelsäure verbunden ein ungemein lösliches Salz bildet; Erdalkalimetalle.

3) in die **Metalle der Erden**, welche verschieden schwer, aber nie über fünfmal schwerer als Wasser, zum Theil nur pulverig, zum Theil auch geschmolzen sind, das Wasser nur beim Kochen oder unter Gegenwart einer Säure zersetzen, nur bei hohen Hitzgraden an der Luft oxydirt werden und mit Sauerstoff unschmelzbare und in Wasser unlösliche Oxyde bilden; sie zergliedern sich: Erdmetalle.

a) in **Metalle der eigentlichen Erden**, welche mit Sauerstoff ein aus gleichen Mischungsgewichten bestehendes, nur basisches Oxyd bilden; zu ihnen gehört das Metall der Yttererde, Erbinerde, Terbinerde und Thorerde;

b) in **Metalle der amphoteren Erden**, d. h. solcher Erden, welche sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen verbinden und auf 2 Misch. Gew. Metall 3 Misch. Gew. Sauerstoff enthalten, auch sich dadurch auszeichnen, daß sie mit Säuren Verbindungen bilden, welche mit den entsprechenden Eisenoxydsalzen isomorph, d. h. gleichgestaltet sind; zu ihnen gehört das Metall der Alaunerde, Beryllerde, Zirkonerde und (?) Norinerde;

c) in **Metalle der den schweren Metalloxyden ähnlichen Erden**, welche mit Sauerstoff ein, zum Theil auch zwei basische, farblose oder farbige Oxyde bilden; zu ihnen gehören das Cerer, Lanthan und Didym.

Schwere Metalle.

Die schweren Metalle bilden mit Sauerstoff oft mehrere basische und saure, zum Theil schmelzbare, nicht oder nur wenig in Wasser lösliche Oxyde; die basischen Oxyde sind größtentheils farbig und geben mit den Säuren häufig auch farbige Salze; entlassen die Oxyde, wie die des Quecksilbers, Silbers, Palladiums, Platins, Irids, Rhodiums, Rutheniums, Osmiums und Goldes, ihren Sauerstoff bei hoher Temperatur, so heißen sie **edle Metalle**, während alle übrigen zu den **unedlen Metallen** gerechnet werden. Je nach der Natur ihrer Sauerstoffverbindungen werden die Metalle in folgende Unterabtheilungen gruppirt:

Edle und unedle Metalle.

Basenbildende Metalle.

1) in Metalle, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Basen bilden, wohin das Zink, Cadmium, Blei, Uran, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, Irid, Rhodium und Ruthenium gehören;

Säurenbildende Metalle.

2) in Metalle, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren bilden; hierher gehören das Gold, Osmium, Titan, Tantal, Pelopium, Niobium und Wolfram (so wie auch die unter den Metalloiden angeführten Arsen, Antimon und Tellur);

Basen- und

3) in Metalle, welche mit Sauerstoff sowohl Basen als

Säuren bilden; zu ihnen müssen das Zinn, Molybdän, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen und Wismuth gerechnet werden.

Säurebildende Metalle.

In den letzteren Jahren sind wir, namentlich unter den Metallen, mit mehreren neuen Grundstoffen bekannt worden und es läßt sich mit Gewißheit sagen, daß die jetzige Zahl (63) derselben ihre Reihe noch nicht schließen wird. Viele derselben haben aber nur insofern Interesse, daß man von ihrem Vorhandensein und ihrer Aehnlichkeit mit anderen Stoffen Kenntniß hat, weßhalb sie in den nachfolgenden Vorlesungen fast gänzlich unberücksichtigt bleiben, während diejenigen Stoffe, welche von allgemeinem oder speciellem Interesse auf das Leben und Gewerbe sind, für diese Zwecke hinreichend erörtert werden müssen.

Unterschied zwischen unorganischer und organischer Chemie.

Beim Schluß dieser Vorlesung muß noch auf den Unterschied aufmerksam gemacht werden, der zwischen unorganischer und organischer Chemie aufgestellt ist. Unter unorganischer Chemie wird nemlich die Lehre von den chemischen Eigenschaften der einfachen Stoffe und der Verbindungen erster, zweiter und dritter Ordnung aller Körper verstanden; da nun aus dem bereits früher Mitgetheilten hervorgegangen ist, daß die Verbindungen dritter Ordnung aus denen der zweiten und diese aus denen der ersten Ordnung hervorgehen, letztere aber durch die Vereinigung zweier Grundstoffe gebildet werden, so wird auch die unorganische Chemie die Chemie der einfachen Radikale genannt. Auf diese beziehen sich insbesonders die in den früheren Vorlesungen dargelegten chemischen Grundgesetze. Die organische Chemie hingegen befaßt sich nur mit der Lehre derjenigen Verbindungen, welche aus sehr wenigen Grundstoffen, nemlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in vielen Fällen auch aus Stickstoff und in einigen aus Schwefel und Phosphor, durch die Lebenskraft der Pflanzen- und Thierkörper auf die mannichfaltigste Weise entstehen. Da nun die Erfahrungen der neueren Zeit gelehrt haben, daß viele dieser organischen Körper als Verbindungen zweiter und dritter

Chemie der einfachen Radikale.

Chemie der zusammengesetzten Radikale.

Ordnung in dem früher ausgesprochenen Sinn d. h. in denselben 2 oder 3 Elemente zu Ganzen vereinigt enthalten sind, welche sich gegen die einfachen Stoffe selbst wie einfache Stoffe verhalten und die Rolle eines zusammengesetzten Radikals spielen, so wird die organische Chemie auch die Chemie der zusammengesetzten Radikale genannt.

Sechste Vorlesung.

Ueber den Sauerstoff.

Zerlegung der Luft durch siedendes Quecksilber.

Wenn man in einem Kolben mit sehr flachem Boden eine Lage Quecksilber bringt, an die Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes eine enge, an beiden Seiten offene Glasröhre setzt und den Apparat dann auf einem Sandbad mehrere Wochen oder Monate hindurch Tag und Nacht bis zum schwachen Sieden des Quecksilbers erhitzt, so wird letzteres zuletzt gänzlich in ein dunkelrubinrothes Pulver verwandelt. Diese Umänderung des Quecksilbers ist ganz dieselbe, welche das Blei beim Erhitzen an der Luft erleidet, und ist durch die Aufnahme des Sauerstoffes aus dieser bedingt. Die Quecksilberverbindung unterscheidet sich aber von der des Bleis dadurch, daß sie den aufgenommenen Sauerstoff bei einer gewissen Temperatur abgiebt und das Quecksilber mit allen seinen früheren Eigenschaften begabt wieder hergestellt wird, während die Bleiverbindung nur dadurch zerlegt wird, daß man ihr unter gewissen Umständen einen anderen Stoff darbietet, welcher den Sauerstoff mächtiger anzieht als es das Blei thut.

Zerlegung der Quecksilber-Verbindung durch höhere Temperatur.

Bringt man von der rothen Quecksilberverbindung (die übrigens auch auf jede andere Weise dargestellt sein kann) 1 Loth in eine an dem einen Ende zugeschmolzene und stumpfwinkelig gebogene Röhre von strengflüssigem Glas, taucht den längeren Schenkel in eine zum Theil mit Wasser gefüllte Schale, stellt dann eine mit Wasser angefüllte Flasche umgestürzt in die Schale (was auf die Weise geschieht, daß die aufrecht stehende Flasche mit

Wasser gefüllt, dann deren Oeffnung mit dem Finger oder einem anderen schließenden Gegenstand bedeckt, nun umgestürzt und erst unterhalb des in der Schale befindlichen Wassers der Verschluß wieder beseitigt wird) und erhitzt hierauf die Glasröhre da, wo die Quecksilberverbindung befindlich ist, stark durch die Flamme einer Weingeistlampe, so werden alsbald aus der unter dem Wasser befindlichen Oeffnung der Glasröhren Blasen in die Höhe steigen, die anfangs aus der durch die Erhitzung ausgedehnten Luft des leeren Theiles der Glasröhre, später aber aus einer Luftart bestehen, welche die Eigenthümlichkeit hat, einen glimmenden Holzspan zu entflammen. Sobald diese Eigenschaft wahrgenommen wird, bringt man die Oeffnung der Glasflasche über die Mündung der Glasröhre und erhitzt weiter; nun müssen die Luftblasen in die Flasche treten, wo sie das darin befindliche Wasser nach und nach verdrängen; ist das Wasser beinahe gänzlich verdrängt, so verschließt man die Flasche noch unterhalb des Wassers mit einem guten Kork, entfernt dieselbe und stellt sie auf dem Kopf bei Seite, während eine andere bereits mit Wasser gefüllte Flasche über die Oeffnung der Glasröhre gesetzt wird. Bei fortgesetzter Erhitzung wird die Quecksilberverbindung gänzlich verschwinden und man erhält aus 1 Loth (= 240 Gran) derselben 15 Gran oder gegen 36 Kubikzolle (oder beinahe eine Weinflasche voll) der abgeschiedenen Luft und 225 Gran Quecksilber. Diese besondere Luftart wird Sauerstoffgas genannt und ist derjenige Körper, welchen das Quecksilber beim Sieden aus der atmosphärischen Luft aufgenommen hat.

Gewinnung des Sauerstoffgases.

Vorkommen des Sauerstoffes.

Das Sauerstoffgas, gemeinhin Sauerstoff genannt, findet sich nicht allein in der atmosphärischen Luft, sondern auch, aber chemisch gebunden, in dem Wasser, in den Gebilden des Pflanzen- und Thierreiches und in einer großen Anzahl von Mineralkörpern, so daß man annehmen darf, daß er auf unserem Planeten der verbreitetste der vorkommenden Stoffe ist. Man hat berechnet, daß die in der Luft (worin er gegen 30 % dem Gewicht nach ausmacht) enthaltene Menge Sauerstoff gleich ist dem Gewicht von 540 geographischen

Kubikmeilen Quecksilber, seine Gewichtsmasse also, da das Quecksilber $13\frac{1}{2}$ mal schwerer als als Wasser ist, 1 Kubikfuß von diesem 66 Pfund, also 1 Kubikfuß Quecksilber 891 Pfd. wiegt und 1 Kubikmeile = 23,600 × 23,600 × 23,600 ist, durch eine Zahlenmasse von 6,324,227,331,840,000,000 Pfd. ausgedrückt wird. In noch größerer Masse findet er sich im Wasser, denn dieses enthält in 100 Theilen nahe 89 Thl. Sauerstoff. Drei sehr häufig vorkommende Oxyde, die Kieselerde, Magnesia und Alaunerde, enthalten 52, 38 und 47 %, der große Gebirgsmassen bildende kohlensaure Kalk 48 %, das salpetersaure Natron, welches in Peru in einem ungemein mächtigen und ausgebreiteten Lager vorkommt, 56 % Sauerstoff, außerdem sind noch mehrere andere natürlich vorkommende Salze, wie das salpetersaure Kali, der schwefelsaure Kalk und verschiedene Metalloxyde reich daran und können zur Darstellung desselben benutzt werden.

Darstellung des Sauerstoffgases:

Die Darstellung des Sauerstoffgases kann, außer der bereits angeführten aus der rothen Quecksilberverbindung, auch noch auf verschiedene andere Weise unternommen werden.

aus Braunstein;

Im Großen wird es gewöhnlich aus einem natürlich vorkommenden Oxyd, welches unter dem Namen Mangansuperoxyd oder Braunstein bekannt ist, gewonnen, wobei man auf zweierlei Weise verfahren kann, indem nemlich entweder dasselbe bloß für sich geglüht oder mit Schwefelsäure erhitzt wird.

durch Glühen für sich;

Im ersteren Falle bringt man den feingepulverten Braunstein in eine gußeiserne Retorte, setzt an diese mittels eines durchbohrten Korkes eine am Ende etwas nach unten und dann wieder, aber noch weniger nach oben d. h. ⌐◡ förmig gebogene gläserne Gasleitungsröhre und bringt dann den Bauch der Retorte in einem gut ziehenden Windofen durch Umlegung brennender Kohlen nach und nach bis zum Glühen; die hierbei auftretende Luftart, welche man in demselben Apparat auffsammelt, wie er bei der nächsten Operation beschrieben wird, läßt man so lange entweichen, bis die durch das Wasser tretenden Blasen einen glimmenden Holzspan entzünden; die dann folgenden Quantitäten fängt man in mit Wasser gefüllten Flaschen auf. Durch die stärkste Erhitzung

kann man jedoch aus dem Braunstein, der auf 1 Misch. Gew. Manganmetall 2 Misch. Sauerstoff enthält, nur $\frac{1}{4}$ von diesem austreiben; man erhält dabei aus einem Pfund ganz reinem Braunstein 2 Loth und 223 Gran oder gegen 1 Kubikfuß Sauerstoff, wodurch gegen 44 Weinflaschen angefüllt werden, und als Rückstand ein Gemenge von Manganoxyd und Manganoxydul ($Mn_4O_8 = Mn_2O_3$, $2\,MnO + 2\,O$). Eine größere Quantität, nemlich die Hälfte des in dem Braunstein enthaltenen Sauerstoffes erhält man aber dann, wenn derselbe mit einer Säure in Berührung gebracht wird, welche wegen ihrer Affinität zu einem basischen Oxyde den hierzu nicht nöthigen Sauerstoff abscheidet; dieses geschieht durch Schwefelsäure. Bringt man in eine Glasretorte ein Pfund Braunsteinpulver, übergießt und vermengt dann dasselbe durch Umschwingen mit $1\frac{1}{8}$ Pfund concentrirter Schwefelsäure, setzt dann eine nach unten und wenig wieder nach oben oder ‾‿förmig gebogene Gasleitungsröhre mittels eines durchbohrten Korkes an, bringt deren äußere Oeffnung auf den Grund des in einer Schale befindlichen Wassers und erhitzt dann den Inhalt der Retorte vorsichtig durch Untersetzen eines Beckens mit glühenden Kohlen, so wird alsbald die Entwicklung von Luftblasen stattfinden, die jedoch nicht eher in einer mit Wasser gefüllten Flasche aufgesammelt werden, bis sie die bereits erwähnte Eigenschaft haben, einen glimmenden Holzspan zu entzünden. Hat sich die Flasche mit Sauerstoffgas beinahe angefüllt, so wird sie unter dem Wasser verpfropft oder mit der Oeffnung in ein kleineres Glas gesetzt und bei Seite gestellt, das nachströmende Gas aber in einer anderen mit Wasser gefüllten Flasche aufgesammelt und so fortgefahren, bis zuletzt aus der Retorte nur noch Wasserdämpfe übergehen, die sich augenblicklich in dem Wasser der Schale verdichten. Man erhält auf diese Weise 5 Lth. und 206 Gran oder gegen 2 Kubikfuß (oder etwa 88 Weinflaschen voll) Sauerstoffgas und als Rückstand nahe $55\frac{1}{2}$ Loth. wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul ($MnO_2 + SO_3$, $HO = O + HO + MnO$, SO_3), welches als solches in der Färberei und Druckerei verwendet wird. Da der Braunstein nicht immer rein, sondern häufig mit Bergart vermischt ist,

durch Erhitzen mit Schwefelsäure.

Verunreinigung mit Kohlensäure und Entfernung derselben.

so werden nur selten die angegebenen Quantitäten von Sauerstoffgas erhalten; auch ist dieses gewöhnlich selbst noch mit Kohlensäure verunreinigt, die entweder aus vorhandenen kohlensauren Metalloxyden entwickelt oder durch Einwirkung des Sauerstoffgases auf vorhandene organische Substanzen in der Glühhitze gebildet worden ist. Um diese schädliche Beimengung zu entfernen, ist es schon hinreichend, in das Wasser, über welchem das Sauerstoffgas aufgesammelt wird, etwas Kalkmilch zu geben.

Darstellung aus chlorsaurem Kali.

Auf eine raschere Weise und rein erhält man das Sauerstoffgas durch Erhitzen des chlorsauren Kalis. Vermischt man dieses, um das beim Erhitzen stattfindende Schmelzen und Aufschäumen zu vermeiden und überhaupt die Zersetzung desselben zu erleichtern, vorsichtig mit der gleichen Raummenge geglühtem und wieder erkaltetem Braunstein, bringt das Gemenge in eine an dem äußeren Ende zugeschmolzene stumpfgebogene Glasröhre und die Oeffnung derselben unter die Oeffnung einer mit Wasser gefüllten, in einer mit Wasser versehenen Schale umgestürzten Flasche und erhitzt dann den Inhalt der Röhre durch die Flamme einer Weingeistlampe vorsichtig so, daß die Flamme nicht eher von oben nach unten geschoben wird, bis an der erhitzten Stelle keine Gasentwicklung mehr stattfindet; die zuerst auftretenden Luftblasen läßt man so lange entweichen, bis durch dieselben ein glimmender Holzspan entzündet wird. Die Entwicklung des Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali ist dadurch bedingt, daß dieses Salz in der Wärme leicht zersetzt wird, es zerfällt in Kali und Chlorsäure, welche sich aber im Moment ihres Freiwerdens in Sauerstoff und Chlor zersetzt; dieses Chlor wirkt auf das Kali zerlegend, indem es sich bei der hohen Temperatur mit dessen metallischer Grundlage verbindet und auch den hiermit verbundenen Sauerstoff abscheidet, also derselbe nicht allein aus der Säure, sondern auch aus der Basis erhalten wird ($KO, ClO_5 = KCl + 6O$); man erhält aus 1 Loth chlorsaurem Kali nahe 94 Gran oder gegen 224 Kubikzolle (oder gegen 6 Weinflaschen voll) Sauerstoffgas.

Transportirung des Sauerstoffgases und andererLuftarten.

Ehe wir zur Beschreibung der chemischen Eigenschaften des Sauerstoffgases übergehen, ist noch mit dem Verfahren bekannt zu machen, wie das Sauerstoffgas oder überhaupt jede in Wasser unlösliche Luftart aus einem Gefäß in ein anderes, welches für die beabsichtigen Experimente geeigneter ist, übergeführt wird. Für viele Zwecke kann man mit den gewöhnlichen Medicingläsern auskommen, da diese, wenn sie während des Experimentes zerbrechen, keinen erheblichen Verlust verursachen und immer leicht wieder zu beschaffen sind. Werden nur kleinere Quantitäten irgend einer Luftart dargestellt, so kann man am besten sogleich die für die Experimente erforderlichen Medicingläser zum Aufsammeln der Luftarten anwenden. Stellt man hingegen größere Quantitäten einer Luftart dar, so wird man sich meist zur Aufsammlung der gewöhnlichen Weinflaschen bedienen. Diese haben aber vermöge ihrer Stärke und der Beimengung von farbigen Oxyden in der Glasmasse eine mehr oder minder gelbe oder grüne Farbe, wodurch die Erscheinungen, welche darin hervorgebracht werden sollen, undeutlich werden. Um nun aus solchen Flaschen die darin enthaltene Luftart in andere passende Gefäße überzuführen, bringt man jene mit der durch einen Kork verschlossenen oder unter Wasser befindlichen Oeffnung nach unten in ein grosses, zum Theil mit Wasser gefülltes Gefäß, in welchem bereits die zur Ueberführung des Gases dienende, mit Wasser gefüllte Flasche mit der Oeffnung nach unten gestürzt befindlich ist, hebt diese nun so weit in die Höhe, daß ihre Oeffnung nicht über den Wasserspiegel hervorragt, öffnet nun die Flasche, in welcher das Gas befindlich ist, und neigt dieselbe nach und nach so, daß ihre Mündung in die der übergestürzten Flasche gesetzt wird, wo dann die eingeschlossene Luft ausströmt und in die darüber befindliche Flasche steigt. Während der Ueberführung der Luft darf keine der Flaschen mit ihrer Oeffnung oberhalb des Wasserspiegels kommen, da dann entweder in die Flasche ätmospärische Luft eintreten oder die in der anderen Flasche befindliche Luftart durch jene verunreinigt und so für viele Versuche untauglich gemacht werden würde. Mit dieser Ueberführung oder Transportirung von

Gasarten muß sich ein jeder, welcher sich mit chemischen Experimenten beschäftigen will, sehr genau bekannt machen und dieselbe mit gewöhnlicher atmosphärischer Luft in alle möglichen Gefäße einzuüben suchen.

Eigenschaften des Sauerstoffgases.

An dem Sauerstoffgas, wie es auf eine der oben angeführten Weisen isolirt worden ist, aber auch noch aus verschiedenen anderen Körpern gewonnen werden kann, ist sinnlich nichts wahrzunehmen, denn es hat weder Farbe, noch Geruch oder Geschmack. Es ist noch nicht gelungen, dasselbe durch einen starken Druck oder bei einer niedrigen Temperatur in den flüssigen oder festen Zustand überzuführen und gehört daher zu den beständig luftförmigen oder permanent-elastischen Körpern; in Beziehung auf die Eigenschwere steht es der atmosphärischen Luft sehr nahe, indem da, wo 10000 Gewichtstheile von dieser hineingehen, 11026 Gew. Th. Sauerstoffgas erforderlich sind; es ist genau 16mal schwerer als der leichteste Körper — als das Wasserstoffgas — und 686 mal leichter als das Wasser.

Chemisches Verhalten:

So wenig Auffallendes der Sauerstoff in seinen physikalischen Eigenschaften hat, so ausgezeichnet ist sein chemisches Verhalten, denn er verbindet sich theils unmittelbar, theils mittelbar mit allen übrigen einfachen Stoffen, das Fluor vielleicht ausgenommen, und bedingt nicht allein die Bildung neuer Formen, sondern auch, wenn die Verbindung rasch von statten geht, die Entwicklung von Wärme, die bis zu den größten Hitzgraden und stärksten Lichterscheinungen gesteigert werden kann. Alle diejenigen Erscheinungen, welche die Körper beim Erhitzen an der Luft darbieten, und im Allgemeinen die Verbrennungserscheinungen genannt werden, sind einzig und allein durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff bedingt; da jedoch in dieser zugleich eine große Quantität Stickstoff, gegen 80% dem Raume nach, enthalten ist, so ist es ganz einleuchtend, daß dieser Stoff vermöge seiner chemischen Indifferenz als eine verdünnende Substanz die Wirkungen des Sauerstoffes sehr beeinträchtigt und die Erscheinungen viel auffallender hervortreten müssen, wenn sie

in reinem Sauerstoffgas stattfinden. So kann man das Fortbrennen der bis dahin erhitzten Holzkohlen nur dann bewerkstelligen, wenn größere Massen derselben zusammengehäuft sind, während eine einzelne glühende Kohle selbst bei gehörigem Zutritt der Luft sehr bald erlöscht und nur beim Aufblasen fortglimmt. Bringt man hingegen ein Stück Kohle, welches nur an einer kleinen Stelle zum Glühen gebracht worden ist, rasch in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Glas, indem man ein an einem Drath, welcher durch einen Kork gezogen ist, befestigtes Stück Holzkohle an der äußersten Spitze durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt und dann in die mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einsetzt, so wird die Kohle eine Zeitlang unter starkem Funkensprühen fortbrennen, bis das Sauerstoffgas beinahe verzehrt worden ist. Untersucht man dann die Luft des Gefäßes in der Weise, daß man fürerst einen glimmenden Holzspan, hierauf ein feuchtes Stück Lakmuspapier hineintaucht, zuletzt aber mit etwas Kalkwasser schüttelt, so wird man finden, daß ersterer augenblicklich verlischt, das Lakmuspapier roth gefärbt wird und in dem Kalkwasser eine weiße Trübung entsteht, — Erscheinungen, von denen keine an dem reinen Sauerstoffgas wahrzunehmen ist, vielmehr der glimmende Holzspan in diesem sich entzündet und mit weit größerer Intensität fortbrennt als an der atmosphärischen Luft. — Eins der prachtvollsten Phänomene stellt sich bei der Verbrennung des Phosphors in Sauerstoffgas dar. Bringt man auf einen kleinen eisernen Löffel, an dem ein durch ein Stück Pappe gestochner vertikaler Stiel befindlich ist, ein Stückchen abgetrockneten Phosphor und etwas an einem Ende glimmenden Feuerschwamm, und setzt diese Vorrichtung rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so wird, sobald durch den brennenden Schwamm der Phosphor hinreichend erhitzt worden ist, dieser mit einem unerträglichem Lichtglanz in Verbrennung übergehen und alsbald ein weißer Dampf gebildet werden, der sich gegen das Ende der Verbrennung zu verdichten beginnt und in schneeartigen Flocken zu Boden sinkt. (Es ist dies ein Experiment, welches mit großer Vorsicht und deßhalb nur von geübten Experimen-

gegen Kohle;

gegen Phosphor;

tatoren ausgeführt werden kann, indem sehr leicht ein Zerspringen des Glases und dann durch das Herumsprühen des Phosphors eine sehr gefährliche Beschädigung herbeigeführt werden kann). Untersucht man nach dem Erkalten den Inhalt der Flasche, so findet man, wenn hinreichendes Sauerstoffgas vorhanden war, den Phosphor auf dem Schälchen verschwunden (oder nur eine geringe Menge einer rothen Substanz) und statt dessen eine weiße lockere Masse auf dem Boden, welche in geringer Menge auf die Zunge gebracht ein Zischen und das Gefühl einer sog. Verbrennung verursacht, an der Luft bald durchsichtig, zähe und zuletzt flüssig wird und einen sehr sauren Geschmack besitzt. Daß das Sauerstoffgas wirklich die Bedingung der Verbrennung des Phosphors ist, darüber erhält man Gewißheit durch ein anderes, höchst interessantes Experiment, in welchem die Verbrennung unter Wasser stattfindet. Bringt man nemlich in eine Glasschale Wasser und ein Stück Phosphor und erhitzt jene durch die Flamme einer Weingeistlampe, so wird man keine andere Veränderung wahrnehmen, als daß der Phosphor schmilzt und vermöge seiner größeren Eigenschwere am Boden des Gefäßes liegen bleibt. Leitet man dann aus einem Apparat, welcher aus einer an dem einen Ende zugeschmolzenen, mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Braunstein zum Theil angefüllten und an dem offenen Ende mittels eines durchbohrten Korkes mit einer rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre versehenen Glasröhre besteht, durch Erhitzen mit der Flamme einer Weingeistlampe Sauerstoffgas auf den schmelzenden Phosphor, so wird man eine fortwährende Lichtentwicklung, welche durch die Verbrennung des Phosphors bedingt ist, wahrnehmen, ohne daß bei gehörigem Einleiten von Sauerstoffgas etwas von diesem durch das Wasser entweicht. Läßt man aber statt des Sauerstoffgases atmosphärische Luft auf den schmelzenden Phosphor strömen, wie man es durch Zusammenpressen einer damit gefüllten Thierblase, welche an eine rechtwinklig gebogene Gasleitungsröhre befestigt ist, bewerkstelligen kann, so wird man zwar dieselbe Lichterscheinung, aber in einem schwächeren Grade, und zugleich ein fortwährendes Entweichen von Luftblasen, die

gegen Phosphor unterhalb Wasser;

aus Stickstoffgas bestehen, wahrnehmen. Der Phosphor verwandelt sich hierbei nur zum Theil in eine in Wasser lösliche Substanz, die diesem einen sauren Geschmack und die Eigenschaft mittheilt, blaue Pflanzenfarben roth zu färben, zum Theil in eine rothe pulverige Materie, welche aber auch eine Verbindung mit Sauerstoff ist.

gegen Eisen.

Das Eisen verbrennt zwar beim Erhitzen an der Luft, aber die Verbindung findet nur langsam und ohne auffallende Erscheinungen statt. Läßt man es im feinzertheilten Zustand durch die Flamme einer Weingeistlampe fallen, so verbrennen die einzelnen Theilchen unter Lichtentwicklung, indem dieselben durch die fallende Bewegung mit einer verhältnißmäßig größeren Masse von Sauerstoffgas in Berührung kommen. Dieselbe Erscheinung findet bei dem Feuerschlagen mit Stein und Stahl statt; es werden nemlich durch den Stein feine Theilchen vom Stahl abgerissen und diese durch die stattfindende Reibung so weit erhitzt, daß sie durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, d. h. verbrannt werden, wobei sich die Temperatur noch weiter erhöht und die glühenden Theilchen im Stande sind, Feuerschwamm zum Erglimmen und Schießpulver zur Entzündung zu bringen. In reinem Sauerstoffgas hingegen verbrennt das Eisen unter Funkensprühen und die Hitze wird dabei so sehr gesteigert, daß die gebildete Verbindung in den schmelzenden Zustand übergeführt wird. Bringt man an eine gerade Uhrfeder, welche durch einen Kork gezogen und unten zu einer feinen Spitze ausgeschnitten ist, ein kleines Stück Feuerschwamm, entzündet diesen und setzt, nachdem der Schwamm bis auf eine glühende Kohle abgebrannt ist, die Uhrfeder in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Glas, dessen Boden mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, so wird fürerst der verkohlte Theil des Schwammes mit weit größerer Energie, dann aber, durch die von jenem mitgetheilte Temperatur erhitzt, die Uhrfeder unter Funkensprühen von unten nach oben hin verbrennen, wobei sich die Hitze so ungemein gesteigert, daß die schmelzende Verbindung beim Abfallen selbst unter dem Wasser in den Boden des Glases einschmilzt. Untersucht man dann den Inhalt der Flasche

mit einem glimmenden Holzspan, so wird sich dieser beim Eintauchen noch entzünden, wonach nicht alles Sauerstoffgas in Verbindung getreten ist, selbst wenn hinreichendes Eisen vorhanden war. Hiervon kann man sich auch überzeugen, wenn man das Gefäß, im Fall es während der Verbrennung des Eisens gut verschlossen war und durch die abfallenden schmelzenden Kugeln nicht zersprengt worden ist, nach dem Abkühlen mit der Oeffnung nach unten unterhalb des Wassers öffnet, wobei nur so viel von diesem einströmt, als Sauerstoffgas verzehrt wurde; bringt man hierauf den luftartigen Theil auf die oben angeführte Weise in ein kleineres Gefäß, so kann man mit demselben alle dieselben Erscheinungen hervorbringen, die von dem Sauerstoffgas angeführt worden sind; es wird glühende Kohle oder Eisen darin verbrennen und also sich als Sauerstoffgas kund geben. Die Ursache dieses negativen Verhaltens eines Theiles des Sauerstoffgases ist dieselbe, welche das weitere Verbrennen des Eisens an der atmosphärischen Luft, wenn es nicht selbst weiter erhitzt wird, verhindert; das eingeschlossene Sauerstoffgas muß sich nemlich in dem Grad ausdehnen, mit dem die Verbrennung vorschreitet; die Masse des auf das Eisen wirkenden Sauerstoffgases wird daher immer geringer, dadurch die Verbrennung immer schwächer und deßhalb die Temperatur immer niedriger, bis sie so so weit gesunken ist, daß keine weitere Verbindung des an und für sich feuerbeständigen Eisens mit dem Sauerstoff möglich ist. In der atmosphärischen Luft spielt das Stickstoffgas die ausdehnende Rolle, indem es das Sauerstoffgas verdünnt und minder wirksam auf brennbare, aber feuerbeständige Stoffe macht, die dann nur durch äußere Erhitzung und fortwährende Zuführung von sauerstoffhaltiger Luft verbrannt werden können, wie man es beim Glühen und Hämmern des Eisens in Schmieden wahrnehmen kann. Ist hingegen der verbrennende Körper ein bei der während der Verbrennung hervorgebrachten Temperatur flüchtiger, so findet zwischen seinem Dampf und dem Sauerstoffgas eine so innige Berührung statt, daß dieses, wenn jener in hinreichender Menge vorhanden ist, vollständig in Verbindung tritt. Dieser Fall findet beim Phosphor statt, indem er beim Erhitzen mit

atmosphärischer Luft in einem eingeschlossenen Raum deren Sauerstoff beinahe vollständig aufnimmt und deßhalb auch bei eudiometrischen Untersuchungen der Luft benutzt wird.

Thätigkeit der atmosphärischen Luft bei den gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen.

Den dargethanen Erscheinungen zu Folge ergiebt es sich als eine unbedingte Nothwendigkeit, daß bei der Verbrennung derjenigen Substanzen, die zum Heizen und Leuchten dienen, ein gehöriger Zufluß von atmosphärischem Sauerstoffgas gegeben werden muß, damit jene vollkommen sein kann. Um dieses zu erreichen, stehen unsere Heizapparate mit hohen Rauchfängen in Verbindung, um die entsauerstoffte Luft und die bei der Verbrennung gebildeten flüchtigen Produkte einerseits wegzuführen, anderseits den Zufluß neuer sauerstoffhaltiger Luft durch den Ofenzug zu beschleunigen und dadurch die möglichst rasche Verbrennung und hierdurch bedingte Temperaturerhöhung hervorzubringen. Wirkt die atmosphärische Luft im gepreßten Zustand auf die brennenden Substanzen, indem man sie durch besondere Gebläsevorrichtungen, im Kleinen durch das Löthrohr, auf dieselben treibt, so kann die Verbrennung in dem Maße gesteigert werden, als wenn sie in reinem Sauerstoffgas stattfände. Man kann dieses täglich in den Schmieden sehen, wo durch Blasebälge auf glühende Kohlen atmosphärische Luft getrieben wird und jene hierbei unter Erzeugung der heftigsten Hitzgrade eben so lebhaft verbrennen, wie im Sauerstoffgas. Noch energischer wird die Verbrennung, wenn die atmosphärische Luft bereits selbst im erhitzten Zustand auf die Brennmaterialien wirkt und man benutzt diese Eigenschaft bereits in großen technischen Anstalten, die größten Hitzgrade mit einer gewissen Ersparniß von Feuermaterial hervorzubringen. Bei der Verbrennung von Leuchtmaterialien sucht man auch, um eine möglichst vollständige Verbrennung und dadurch bedingte Leuchtkraft hervorzubringen, die Zuführung von atmosphärischer Luft gehörig zu leiten und setzt zu diesem Zweck über die Flamme einen offenen Glascylinder, welcher nach oben wie ein Rauchfang die entsauerstoffte Luft u. s. w. abführt, während von unten oder durch Seitenöffnungen in dem Gestelle der Lampe frische Luft zugeführt wird. — Bei Mangel an atmosphä-

rischer Luft, wie man ihn bei den Heiz- und Leuchtapparaten durch Verschließen der Züge herbeiführen kann, wird auch die Verbrennung langsamer und die Temperatur niedriger; es verbrennen die kohlen- und wasserstoffhaltigen Brennmaterialien nur unvollständig und es entstehen unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle in Form von Ruß neben vollkommen verbrannten Verbindungen auch noch brennbare Dämpfe, die in Verbindung mit abgeschiedenen Kohlentheilchen den Rauch ausmachen; je mehr Rauch entweicht, um so unvollständiger ist die Verbrennung und um so größer der Verlust an Brennmaterial. Mit dem gänzlichen Abschluß der atmosphärischen Luft hört auch die Verbrennung auf, während stark erhitzte Körper bei rascher Bewegung durch die Luft zum Entflammen kommen, worauf die Art der Indianer, nemlich durch Zusammenreiben zweier verschiedener Hölzer eine starke Wärme zu erregen, und dann dazwischen gelegtes trockenes Gras mittels raschen Laufens zur Entzündung zu bringen, beruht.

Langsame Verbrennung.

Der Sauerstoff kann sich aber auch in verschiedenen Fällen mit anderen Körpern verbinden, ohne daß eine Entwicklung von Wärme oder Licht wahrnehmbar wäre. Täglich können wir Veränderungen verschiedener Körper wahrnehmen, die an ihnen durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases und durch die Verbindung damit hervorgerufen werden. In der ersten Vorlesung wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, daß Holz an feuchter Luft nach und nach verändert und Eisen in Rost verwandelt wird; diese Veränderungen sind aber nur durch die Verbindung mit dem Sauerstoff bedingt und also ebenfalls Folgen einer, wenn auch nur so langsamen Verbrennung, daß keine Entwicklung von Wärme und Licht wahrnehmbar wird. Die langsame Verbrennung giebt sich insbesonders in denjenigen Veränderungen kund, welche die organischen Substanzen durch die sog. *Verwesung* erleiden, wo die beiden brennbaren Bestandtheile derselben, der Kohlenstoff und Wasserstoff, durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffgases nach und nach in Kohlensäure und Wasser verwandelt werden; der hier stattfindende langsame Verbrennungsproceß kann aber auch so

Verwesung.

sehr gesteigert werden, daß er in eine mit Feuer verbundene Verbrennung übergeht, was z. B. der Fall ist, wenn nicht vollkommen trockenes Heu auf einander geschichtet wird; es erwärmt sich in seinerem Inneren und entzündet sich endlich, wenn die Erhitzung einen gewissen Grad erreicht hat und ein größerer Zutritt von der Luft stattfindet.

Oxydirende Wirkung des gebundenen Sauerstoffes.

Das Sauerstoffgas ist demnach derjenige Stoff, durch welchen die meisten Veränderungen der Körper hervorgebracht werden; er wirkt in dieser Weise nicht allein im freien Zustand, sondern auch in verschiedenen seiner lockeren, d. h. leicht zersetzbaren Verbindungen, wenn diese unter geeigneten Umständen mit brennbaren Körpern in Berührung kommen. Derartige Veränderungen werden aber meist nur auf dem Wege der Kunst eingeleitet und ausgeführt. So ist die in der dritten Vorlesung (S. 17 f.) angeführte Auflösung des Silbers in Salpetersäure sowohl eine Verbrennung desselben, als auch die Abscheidung des Silbers aus dieser Lösung durch Kupfer oder die des Kupfers durch Eisen, indem in dem einen Falle die Salpetersäure, in dem anderen das Silberoxyd und in dem dritten das Kupferoxyd den Sauerstoff an das Silber, Kupfer oder Eisen abgiebt. Selbst in ihren Salzen kann die Salpetersäure (so wie nach mehreren anderen Säuren) den Sauerstoff unter geeigneten Umständen an brennbare Körper abgeben, wofür uns das Schießpulver das auffallendste Beispiel giebt; dieses ist nemlich ein Gemenge von salpetersaurem Kali, Kohle und Schwefel; bei der Entzündung wirft sich der ganze Sauerstoff der Salpetersäure auf die Kohle und durch die dabei stattfindende hohe Temperatur wirkt auch noch der Schwefel auf das Kali zerlegend, mit dessen metallischer Grundlage Schwefelkalium bildend, während der abgeschiedene Sauerstoff sich ebenfalls mit Kohle verbindet; die Verbindung der Kohle mit Sauerstoff sowohl, als auch der aus der Salpetersäure abgeschiedene Stickstoff ist aber gasförmig, weßhalb die Entzündung des Schießpulvers mit einer so ungemeinen Kraftäußerung verbunden ist, wenn sie in einem verschlossenem Raume — in Flinten, Kanonen, Bohrlöchern u. s. w. — erzeugt wird. In der dritten Vorlesung

(S. 21 f.) ist das Verhalten des Wassers gegen erhitztes Eisen vorgeführt worden; dieses giebt uns einen Fingerzeig, in welcher Weise wir die Erscheinungen der Erdbeben und Vulkane aufzufassen haben. Die Temperatur der Erde wird nach vielseitigen Erfahrungen immer höher, je tiefer wir in dieselbe eindringen, wonach es gewiß gerechtfertigt ist, in einer gewissen Tiefe einen glühenden Zustand derselben anzunehmen; in diesem Zustand mögen sich Dämpfe flüchtiger Körper entwickeln und irgend einen Ausgang suchen, der, wenn er gewaltsam geschieht, die Erschütterungen hervorruft. Finden diese Dämpfe auf ihrem Wege Wasser, so kann dieses theils zersetzt werden, wenn jene brennbarer Natur sind, theils durch die gemachte Oeffnung nach dem glühenden Inneren der Erde dringen, daselbst auf glühende, leicht oxydirbare Metalle treffen und hier noch weit großartigere Erscheinungen, die sich nur dann bei den Vulkanen in ihrer Thätigkeit kund geben, hervorrufen. Das Wasser wird auch durch glühende Kohlen zersetzt, wobei sich sowohl der Sauerstoff als der Wasserstoff mit Kohle verbindet; die Verbindung der Kohle mit Wasserstoff ist aber, wie später angeführt wird, sehr brennbarer Natur und erzeugt bei der Verbrennung eine sehr hohe Temperatur. Diese beiden Thatsachen, die Zersetzbarkeit des Wassers durch glühende Kohle und die Brennbarkeit des Kohlenwasserstoffes, geben uns die Erklärung, warum bei starken Feuersbrünsten mitunter durch das Aufspritzen mit Wasser die Gluth eher vermehrt als vermindert wird, was dann der Fall ist, wenn das aufgespritzte Wasser auf große Massen glühender Kohlen trifft und hier nicht den Zweck, die Temperaturerniedrigung, erreicht, sondern in der oben angegebenen Weise eine Zersetzung erleidet. Durch die Beobachtung und Würdigung dieser Thatsache wurde man darauf geführt, dem zum Löschen dienenden Wasser feuerbeständige Stoffe, wie Lehm, Mutterlauge von Salinen u. s. w. beizumischen, damit diese nach dem Verdunsten des Wassers auf den brennbaren Gegenständen eine Decke hinterlassen, wodurch die weitere Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes vermindert oder gänzlich aufgehoben und die Gluth gelöscht wird.

Athmungsproceß.

Eine andere noch wichtigere Funktion hat das Sauerstoffgas für alle lebenden Geschöpfe, indem es einzig und allein das Athmen unterhält und augenblicklich Erstickung erfolgt, sobald diese Gasart fehlt. Man darf aber nicht annehmen, daß jeder Erstickungsfall durch den Mangel an Sauerstoffgas bedingt ist, wir werden vielmehr später noch mehrere Gasarten kennen lernen, die der atmosphärischen Luft oder dem reinem Sauerstoffgas beigemischt und eingeathmet die Erstickung zur Folge haben. Aus dem Produkt des Athmungsprocesses, welches man in der ausgeathmeten Luft findet und aus Kohlensäure besteht, müssen wir denselben selbst wieder als einen Verbrennungsproceß betrachten und können hieraus die Quelle der thierischen Wärme ableiten. Man überzeugt sich leicht von der Bildung der Kohlensäure in dem Athmungsproceß, wenn man die von den Lungen wieder abgestoßene Luft mittels einer Glasröhre durch Kalkwasser bläst; es wird alsbald eine Trübung entstehen und die Flüssigkeit zuletzt vollkommen weiß und undurchsichtig werden. Läßt man dann die Flüssigkeit gut bedeckt stehen, so wird sie sich unter Abscheidung eines weißen Bodensatzes vollkommen wieder klären. Gießt man nun die helle Flüssigkeit ab, spült den Bodensatz mit so viel Wasser in ein kleines Gläschen, daß dieses beinahe davon angefüllt ist, setzt dann einen Kork dicht ein, welcher mit einem bis zum Boden des Gefäßes langenden Trichter und einem Gasleitungsrohr versehen ist, bringt dieses nach einer Schale unter warmes Wasser in die Oeffnung eines ebenfalls mit warmem Wasser gefüllten Glases und gießt dann durch den Trichter in kleinen Portionen Salzsäure, so wird die aus Kalk und Kohlensäure bestehende Verbindung zersetzt und ihre Kohlensäure ausgetrieben, welche nun durch das Gasleitungsrohr in das mit Wasser angefüllte Glas übergeht. Nach Beendigung der Zersetzung wird man finden, daß die in dem Glas befindliche Luft die Eigenschaft hat, befeuchtetes blaues Lakmuspapier roth zu färben, einen hineingetauchten glimmenden Holzspan zu verlöschen und beim Schütteln mit Kalkwasser wieder eine weiße Trübung in diesem hervorzurufen, daß also diese Luftart ganz dieselben Eigenschaften besitzt, als die beim Verbrennen

der Kohle in Sauerstoffgas sich bildende Verbindung (vergl. S. 55). Es finden ganz gleiche Erscheinungen beim Verbrennen und Athmen in verschlossenen Räumen statt; beide können darin eine gewisse Zeit lang stattfinden, bis der größere Theil des vorhandenen Sauerstoffes verzehrt ist; dann muß aber das Verbrennen und Athmen und das dadurch bedingte Leben aufhören. Durch Zuführung von Sauerstoff suchen wir den Verbrennungsproceß zu beschleunigen oder wieder hervorzurufen, durch Einpumpen von Sauerstoffgas aber Erstickte wieder ins Leben zu rufen.

Ersatz des Sauerstoffgases in der atmosphärischen Luft.

Man kann nun gewiß die Frage aufstellen, durch welche Mittel sich die großen Massen von Sauerstoff, die in den verschiedenen Verbrennungsprocessen und durch das thierische Leben verzehrt werden, ersetzt und wie namentlich die Kohlensäure als das Produkt der Verbrennung organischer Substanzen und des Athmungsprocesses wieder zerlegt wird. Die Wissenschaft kann diese Frage noch nicht genau beantworten, jedoch haben wir eine Thatsache, welche vielleicht der Grund ist, daß wir, seitdem derartige Versuche angestellt worden, noch keine Differenz in dem Gehalt der atmosphärischen Luft am Sauerstoff beobachten konnten. Wenn man unter eine Glocke eine Portion grüne Pflanzentheile, namentlich Agave americana oder Sempervivum tectorum bringt, diese dann mit Wasser anfüllt, die Mündung mit einem Teller verschließt, wobei das zwischen der äußeren Glockenwand und dem Tellerrand befindliche Wasser den Eintritt von atmosphärischer Luft zu der Glocke verhindert und dann den ganzen Apparat in das Sonnenlicht stellt, so wird man bald die Entwicklung von Luftblasen an den Pflanzentheilen beobachten, die sich später losreißen und in die Höhe steigen. Wenn sich nach längerer Zeit eine größere Portion dieser Luftart angesammelt hat, so bringt man dieselbe in eine gewöhnliche hinreichend große Flasche, indem man diese mit Wasser gefüllt in ein hohes Wassergefäß bringt, dann in die Oeffnung derselben einen Trichter setzt und hierauf die inzwischen mit dem Teller in dieses Wassergefäß gebrachte Glocke unterhalb der Trichtermündung ein wenig öffnet, wo dann das Gas in die Flasche

übersteigt. Aus dieser Flasche kann man bequem das Gas auf die in der heutigen Vorlesung (S. 53) angegebene Weise in kleinere Gläser überführen. Untersucht man es nun auf verschiedene Weise, so wird man finden, daß es sich wie Sauerstoffgas verhält, denn es entzündet sich darin ein glimmender Holzspan und erhitzte Kohle oder Eisen verbrennen darin mit lebhaftem Glanz. Wenn man das Wasser, zwischen dem die Pflanzentheile befindlich sind, zuvor zum Theil mit Kohlensäure schwängert, so wird man eine viel raschere Entwicklung von Sauerstoffgas beobachten. Diese Thatsachen scheinen darzuthun, daß die grünen Pflanzentheile unter Mitwirkung des Sonnenlichtes entweder das Wasser oder die Kohlensäure zersetzen, indem sie entweder den Wasserstoff oder den Kohlenstoff aufnehmen und den Sauerstoff abscheiden. Da ferner die atmosphärische Luft immerwährend Wasserdunst und Kohlensäure enthält, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die lebenden Pflanzen die Funktion haben, das Wasser oder die Kohlensäure, welche ihnen auch aus dem Erdreich durch die Saftgänge zugeführt werden, zu zerlegen und so den fortwährend stattfindenden Verbrauch von Sauerstoff auszugleichen. Bis jetzt ist uns wenigstens noch kein anderer Weg bekannt, den die Natur zum Ersatz des verbrauchten Sauerstoffes befolge.

Produkte der Verbrennung.

Da die Verbrennungserscheinungen, die auch im Allgemeinen Oxydationsprocesse genannt werden, erörtert worden sind, bleibt noch Einiges über die Produkte des Oxydationsprocesses zu sagen. Diese heißen im Allgemeinen Oxyde oder, wenn es Metallverbindungen sind, Sauerstoffmetalle, welche nach ihrer chemischen Natur in basische und saure Oxyde oder in Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren (daher ihre Verbindungen unter einander Sauerstoffsalze heißen) unterschieden werden. Die Sauerstoffsäuren mit metallischer Basis heißen auch Metallsäuren und die Sauerstoffbasen Metallbasen oder basische Oxyde. Verbindet sich ein Metall in verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff, so nennt man die entstehenden Verbindungen wohl auch die erste, zweite u. s. w. Oxydationsstufe

und unterscheidet, wenn es zwei basische Verbindungen bilden kann, die niedrigere als Oxydul, die höhere als Oxyd. Diejenigen Verbindungen, welche weniger oder mehr Sauerstoff enthalten, als zur Bildung des basischen Oxydes erforderlich ist, ohne in letzterem Falle den Charakter einer Säure anzunehmen, werden Suboxyde oder Suboxydule und Superoxyde genannt; auch giebt es Oxydationsstufen, welche man als Verbindungen der basischen Oxyde unter einander oder mit dem sauren Oxyd betrachten kann. Die Benennung der sauren Oxyde leitet sich meist aus dem Namen des Radikals ab, mit dem das Wort Säure verbunden ist; so haben z. B. die verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Schwefels, welche sämmtlich saurer Natur sind, folgende Benennungen:

die Verbindung SO_3 heißt Schwefelsäure,
" " S_2O_5 " Unterschwefelsäure,
" " S_3O_5 " einfach geschwefelte Unterschwefelsäure,
" " S_4O_5 " zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure,
" " S_5O_5 " dreifach geschwefelte Unterschwefelsäure,
" " SO_2 " schwefelige Säure und
" " S_2O_2 " unterschwefelige oder geschwefelte schwefelige Säure.

Alle Arten von Oxydationsstufen haben wir in den Verbindungen des Eisens und Mangans; so ist

die Verbindung Fe_4O das Eisensuboxydul,
" " FeO " Eisenoxydul,
" " MnO " Manganoxydul,
" " $FeO_{1,5}$ " Eisenoxyd,
" " $MnO_{1,5}$ " Manganoxyd,
" " Fe_3O_4 oder FeO, Fe_2O_3 das Eisenoxydoxydul,
" " Mn_3O_4 " MnO, Mn_2O_3 das Manganoxydoxydul,

die Verbindung MnO_2 das Mangansuperoxyd,
„ „ FeO_3 die Eisensäure,
„ „ MnO_3 „ Mangansäure und
„ „ $MnO_{3,5}$ die Uebermangansäure.

Man ersieht hieraus, daß der Sauerstoff sowohl Säuren als Basen bilden kann, seine Bezeichnung also eine einseitige ist und durch eine bessere zu ersetzen wäre, besonders da wir späterhin starke Säuren kennen lernen werden, die gar keinen Sauerstoff enthalten.

Desoxydation.

Sehr viele Oxyde können ihres Sauerstoffes beraubt werden, wenn man sie entweder für sich, wie die Oxyde der sog. edlen Metalle, oder mit solchen Körpern erhitzt, die in der hohen Temperatur eine größere Affinität zum Sauerstoff haben, als der mit diesem verbundene Stoff. In den früheren Vorlesungen ist angeführt worden, daß das durch Erhitzen an der Luft oxydirte Blei beim Glühen mit Kohle (s. S. 17) und das durch Wasserdämpfe oxydirte Eisen beim Erhitzen mit Wasserstoffgas (s. S. 21 f.) wieder in den metallischen Zustand zurückgeführt wird. Man nennt diesen Zersetzungsakt den Desoxydations- oder Reductionsproceß, auch die Entbrennung und diejenigen Körper, welche sich vorzugsweise zur Desoxydation eignen, desoxydirende Substanzen, zu welchen insbesonders die Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Körper oder die organischen Verbindungen gehören. Man benutzt die Eigenschaft dieser Körper, um beim Schmelzen der Metalle an der Luft deren Oxydation zu verhindern; so wirft man z. B. auf schmelzendes Blei oder Zinn Talg, wodurch nicht allein durch dessen Ausbreiten der Einfluß der Luft abgeschnitten, sondern auch bereits gebildetes Oxyd desoxydirt wird. Bei Schmelzprocessen im Großen verhindert man die Einwirkung des Sauerstoffgases auf die Metalle durch Decken mit Kohlenpulver oder durch Zusatz von Substanzen, welche in der hohen Temperatur schmelzen und vermöge ihrer geringeren Eigenschwere auf dem schmelzenden Metalle schwimmen. Im Kleinen, namentlich bei chemischen Experimenten, bedient man sich häufig des

reinen Wasserstoffgases zur Reduction der Oxyde und Sauerstoffsalze, in einigen Fällen auch der leicht oxydirbaren Alkalimetalle.

Siebente Vorlesung.

Ueber den Wasserstoff.

Zersetzung des Wassers und Gewinnung einer besonderen Luftart: a) auf chemischem Wege;

In der dritten Vorlesung (S. 22) ist das Verhalten des Wasserdampfes gegen glühendes Eisen angeführt worden. Aendert man diesen Versuch dahin ab, daß man durch einen Windofen einen mit gewogenem Eisendrath angefüllten Flintenlauf schiebt, in diesen mittels eines durchbohrten Korkes eine zum Theil mit Wasser erfüllte Retorte und an der anderen Oeffnung eine Gasleitungsröhre setzt, deren äußere Oeffnung in ein mit Wasser gefülltes Gefäß mündet, erhitzt dann den Inhalt der Retorte durch die Flamme einer Weingeistlampe, bis durch das Wasser in dem Gefäß keine Luftblasen mehr steigen, sondern nur Wasserdämpfe daselbst verdichtet werden, und bringt hierauf den im Ofen liegenden Theil des Flintenlaufes durch Umlegung brennender Kohlen bis zum Glühen, so werden bei fortgesetzter Ueberleitung von Wasserdämpfen alsbald wieder Luftblasen durch das Wasser steigen, die in mit Wasser gefüllten Glocken oder Flaschen aufgesammelt werden können. Nach Unterbrechung des Ueberleitens von Wasserdämpfen und Erkalten des Apparates wird man das Eisen in seinem Gewicht vermehrt und in eine ganz gleiche Masse verwandelt finden, wie sie sich beim Glühen des Eisens an der Luft bildet; diese haben wir bereits als eine Verbindung des Eisens mit Sauerstoff kennen gelernt. Da nun das Wasser beim Leiten über glühendes Eisen außer dieser Verbindung noch eine Luftart giebt, die sich nicht mit dem Eisen verbinden kann, so kann jenes nicht, wie man früher annahm, ein Element oder Grundstoff, sondern muß ein zusammengesetzter Körper sein. Bis jetzt ist es noch nicht auf chemischem Wege gelungen, aus Wasser gleichzeitig seine

beiden Bestandtheile abzuscheiden, vielmehr wird immer einer derselben bei der Zersetzung durch einen dieser bedingenden Körper gebunden, wie in dem eben angeführten Versuche der Sauerstoff von dem Eisen gebunden und ein besonderer luftartiger Körper, dem der Name Wasserstoff gegeben worden ist, abgeschieden, bei der Einwirkung von Chlorgas auf Wasser unter Mitwirkung des Sonnenlichtes aber eben dieser luftförmige Körper von dem Chlor angezogen und Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Nur durch galvanische Elektricität kann das Wasser, wie überhaupt alle übrigen Verbindungen, zersetzt und jeder seiner Bestandtheile isolirt, d. h. frei dargestellt werden. Läßt man von einer galvanischen Säule sowohl den Zinkpol, als auch den Kupferpol durch Dräthe nach einem Apparat gehen, welcher aus einer zweischenkelig-gebogenen, mit Wasser angefüllten Glasröhre besteht, in deren beiden Oeffnungen mittels durchbohrter Korke zwei bis zur Biegung reichenden Platindräthe und zwei unterhalb des Korkes aufhörenden Gasleitungsröhren befestigt sind, so wird man in dem Moment, wo ein jeder der beiden von der galvanischen Säule ausgehenden Dräthe mit einem der hervorragenden Platindräthe verbunden worden ist, an der Oberfläche und besonders nach den Spitzen hin der im Wasser befindlichen Dräthe das Auftreten von Luftblasen beobachten, die in die Höhe steigen und durch die Gasleitungsröhren nach den mit Wasser gefüllten Glasröhren, welche in zwei mit Wasser angefüllten Gläsern umgestürzt sind, gehen und hier nach und nach das Wasser verdrängen. Dieses Auftreten von Luftblasen ist bedingt durch den das Wasser durchgehenden galvanischen Strom und dauert so lange fort, als noch die Verbindung der beiden Pole stattfindet oder die galvanische Säule selbst noch in Thätigkeit ist. Bei genauer Beobachtung wird man finden, daß die von dem mit dem Kupfer- oder negativen Pole verbundenen Platindrath auftretende Luft genau das Doppelte von der beträgt, welche an dem mit dem Zink- oder positiven Pole verbundenen Platindrath entwickelt wird, und bei der Untersuchung beider Luftarten wird sich ergeben, daß beide wesentlich verschieden sind; es wird nemlich die an dem Zinkpol aufgetretene Luft

b) auf elektrischem Wege.

einen hineingetauchten glimmenden Holzspan entzünden, ohne selbst brennbar zu sein, also Sauerstoffgas sein, während die an dem Kupferpol aufgetretene Luft, wenn man in eine davon angefüllte umgestürzte Glasröhre mit einem brennenden Span hineintaucht, diesen augenblicklich verlöscht und sich selbst da entzündet, wo sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung steht und mit einer nach innen leckenden, fast farblosen Flamme verbrennt, während beim Umstürzen der Röhre die Flamme nach außen tritt. Ganz dieselbe Erscheinung erhält man bei der Untersuchung der durch Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen erhaltenen Luft, nur daß die Flamme mehr oder weniger Farbe hat, was durch Verunreinigungen bedingt ist.

Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich nicht allein im Wasser, von dem er $\frac{1}{9}$ oder nahe $11\frac{0}{0}$ ausmacht, sondern auch in einigen anderen, natürlich vorkommenden unorganischen Verbindungen, wie mit Stickstoff im Ammoniak, mit Kohlenstoff in den Steinkohlen, in zwei Luftarten (im feurigen Schwaden und in der Sumpfluft), im Steinöl und den verschiedenen mineralischen Talgarten und mit Schwefel im Schwefelwasserstoff; außerdem ist er ein Bestandtheil aller organischen Körper. Auch soll er im ungebundenen Zustand in sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft vorkommen.

Darstellung. Die einzige Quelle, aus welcher wir uns den Wasserstoff im freien Zustand verschaffen, ist das Wasser, denn obgleich mehrere der oben genannten Verbindungen reicher an Wasserstoff sind, so ist doch die Abscheidung desselben zum Theil zu schwierig, zum Theil kostspielig. Die Zersetzung des Wassers behufs der Darstellung des Wasserstoffgases geschieht meist auf chemischem Wege, indem man entweder, wie oben angeführt ist, Wasserdämpfe über glühendes Eisen leitet, oder es auf nassem Wege durch dieses oder Zink unter Mitwirkung einer starken Säure zersetzt. Man kann sich hierzu des Eisens in Form von Nägeln oder Drath, noch besser aber des sog. granulirten Zinkes und der

mit Wasser verdünnten Schwefelsäure bedienen*). Man bringt in eine sog. Woulff'sche Flasche, welche in der einen Oeffnung mit einer zweischenkeligen Gasleitungsröhre, in der anderen aber mit einem bis zum Boden reichenden Trichter versehen ist, eine Quantität Zink und übergießt dieses mit der verdünnten Schwefelsäure, worauf man sogleich die Entwicklung von Luftblasen an dem Zink wahrnehmen und diese sich so verstärken sehen wird, daß die Flüssigkeit anscheinend siedet. Die aus der unter dem Wasser einer Schale befindlichen Oeffnung der Gasleitungsröhre ausströmende Luft muß man entweder einige Zeit entweichen lassen oder so lange für sich unter einer mit Wasser gefüllten Glocke auffammeln, bis sich hierher ungefähr das Doppelte von dem leeren Raume der Entwicklungsflasche angesammelt hat, worauf man die nachfolgende Luftart in anderen Flaschen und sonstigen passenden Gefäßen auffängt. Wird die Gasentwicklung schwächer, so gießt man durch den Trichter verdünnte Schwefelsäure zu, bis die zu den Versuchen erforderliche Menge dargestellt ist; die einzelnen mit dem Wasserstoffgas gefüllten Gefäße bewahrt man ganz wie das Sauerstoffgas (vergl. S. 49) auf. Man erhält auf diese Weise auf 1 Loth Zink, wenn dieses durch die hinreichende Menge Schwefelsäure gelöst worden ist, gegen 300 Kubikzolle oder ziemlich 5 gewöhnliche Weinflaschen voll Wasserstoffgas und in der Flüssigkeit 2½ Loth schwefelsaures Zinkoxyd ($Zn + SO_3 + HO = H + ZnO, SO_3$) gelöst,

*) Das granulirte Zink erhält man auf die Weise, daß man dieses im schmelzenden Zustand durch einen befeuchteten Besen in ein Gefäß mit Wasser gießt. Das Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser ist gefährlich wegen der dabei stattfindenden ungemeinen Wärmeentwicklung und dadurch bedingtes Herumspritzen; man bringt das Wasser in einem Glas-, Porcellan- oder Bleigefäß, welches recht zweckmäßig in ein größeres mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß gestellt wird, durch Umrühren mit einem Glasstab in eine kreisende Bewegung und gießt während dessen in einem sehr dünnen Strahl ⅛ bis ¼ vom Gewicht des Wassers concentrirte Schwefelsäure zu; das erkaltete Gemische wird als verdünnte Schwefelsäure zu verschiedenen chemischen Experimenten benutzt und deßhalb in größeren Mengen vorräthig gehalten.

welches durch Verdunsten in den krystallisirten Zustand übergeführt und entweder als Zinkvitriol oder nach der Reinigung zu chemischen und medicinischen Zwecken benutzt wird.

Reinigung des Wasserstoffgases.

Das Wasserstoffgas, welches man auf diese Weise oder durch Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen erhält, ist zwar für die meisten chemischen Versuche passend, aber nicht vollkommen rein, indem die das Zink oder Eisen verunreinigenden Stoffe — Kohle, Schwefel und Phosphor — bei der Zersetzung des Wassers immer mehr oder weniger von dem frei werdenden Wasserstoff zu luftförmigen Körpern aufgenommen werden, welche mit dem Wasserstoffgas entweichen. Diese drei Verbindungen, so wie ein ebenfalls hierbei sich bildender, noch wenig bekannter öliger Körper, haben aber die gemeinschaftliche Eigenschaft, von einer weingeistigen Auflösung des Aetzkalis — des festen Bestandtheiles der Seifensiederlauge — gelöst und zersetzt zu werden, weßhalb sich ein damit verunreinigtes Wasserstoffgas leicht durch Waschen mit einer solchen Auflösung reinigen läßt. Will man sich auf diese Weise ein reines Wasserstoffgas bereiten, so setzt man an die Entwicklungsflasche mittels einer zweischenkeligen Gasleitungsröhre eine andere zweihalsige Flasche, welche zum größten Theil mit der Auflösung von Aetzkali in Weingeist (auf 1 Th. des ersteren 6—8 Th. des letzteren) angefüllt und in der zweiten Oeffnung mit einer Gasleitungsröhre versehen ist; das durch die Einwirkung des Zinkes auf die verdünnte Schwefelsäure auftretende Wasserstoffgas muß nun erst durch die Kalilösung treten, an welche es die gasförmigen Verbindungen mit Kohle, Schwefel und Phosphor, so wie den erwähnten öligen Körper abgiebt, und gelangt dann im gereinigten Zustand durch die Gasleitungsröhre zu den zur Aufsammlung dienenden Gefäßen, wo jedoch die ersten Antheile entlassen oder für sich aufgesammelt werden müssen. — Ein sehr reines Wasserstoffgas erhält man auch beim Erhitzen des Aetzkalis mit einer großen Menge Eisenfeile, indem diese dann auf das in dem Aetzkali gebundene Wasser zersetzend wirkt und sich mit dessen Sauerstoff verbindet, der Wasserstoff aber abgeschieden wird.

Darstellung auf elektrischem Wege.

Das Zink hat auch die Eigenschaft, unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Seifensiederlauge auflöslich zu sein, indem es dabei auf Kosten des Wassers in Oxyd verwandelt und dieses — hier die Rolle einer Säure spielend — von der basischen Substanz der Seifensiederlauge gelöst wird. Diese Reaktion, bei welcher wegen der Gegenwart des Aetzkalis das Auftreten der gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffes mit der Kohle, dem Schwefel oder Phosphor sogleich vornherein verhindert wird, ist bei weitem energischer, wenn das Zink zugleich mit einem anderen Metall und namentlich mit Eisen in Berührung steht, indem wegen der Bildung einer galvanischen Kette die Oxydationsfähigkeit vermehrt wird. Umwickelt man ein Stück Zinkdrath spiralförmig mit einem Eisendrath und bringt diese sog. Zinkeisenkette in eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre, übergießt sie mit Seifensiederlauge, setzt mittels eines durchbohrten Korkes eine ſförmig gebogene Gasleitungsröhre luftdicht auf und erhitzt dann den Inhalt der Glasröhre schwach mit der Flamme einer Weingeistlampe, so wird man alsbald die Entwicklung von Gasblasen wahrnehmen, die nach der Entfernung der atmosphärischen Luft auf die gewöhnliche Weise in mit Wasser gefüllten Gläsern aufgesammelt werden können. Wie sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Zink schwefelsaures Zinkoxyd bildet, so entsteht hier Zinkoxydkali unter Freiwerden von Wasserstoffgas. Auch erhält man ein ganz reines Wasserstoffgas, wenn man in einem mit sehr verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Th. Säure 18 — 24 Th. Wasser) angefülltem Gefäß eine Schale oder einen Tiegel von Platin so umstürzt, daß der innere Theil desselben vollkommen mit der sauren Flüssigkeit angefüllt ist, und dann die Außenwand des Platingefäßes mit einem Stück Zink in Berührung bringt, wo sich dann nicht allein an dem Zink und der Außenfläche des Platingefäßes, sondern auch auf der Innenfläche desselben und hier ganz reines Wasserstoffgas entwickelt und ansammelt, der durch den galvanischen Strom abgeschiedene Sauerstoff des Wassers, welcher hier ebenfalls nur die Quelle des frei werdenden Wasserstoffgases ist, aber von dem Zink zu Zinkoxyd gebunden wird, welches sich mit der Säure verbindet.

Eine sehr lang andauernde Quelle zur Gewinnung von reinem Wasserstoffgas auf elektrischem Wege hat man in folgendem Apparat. Eine an beiden Enden offene Glasröhre wird an der einen Oeffnung mit einer thierischen Blase gut verschlossen, dann mit ausgekochtem Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt werden, vollständig angefüllt, und endlich in die obere Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes, in welchen eine ∫förmig gebogene Gasleitungsröhre und ein nach unten spiralförmig aufgewundener Platindrath (in Ermangelung dessen auch ein Kupferdrath) luftdicht eingesetzt ist, verschlossen, wobei das überschüssige Wasser zum Theil durch die Gasleitungsröhre getrieben und dadurch die darin enthaltene atmosphärische Luft verdrängt wird. Dieser Theil des Apparates wird nun in einen Glascylinder, in welchem eine Auflösung von Salmiak in Wasser und ein unten rechtwinklig gebogener Streifen Zinkblech befindlich ist, so eingesetzt, daß die Fläche der Blase an dem gebogenen Theil des Zinkbleches anliegt. In der Art und Weise, wie dieser Apparat jetzt zusammengestellt ist, wird man keine Veränderung *) oder Erscheinung wahrnehmen; sobald man

---

Endosmose und Exomose.

*) Eine Veränderung findet in sofern statt, daß, wenn die in der Glasröhre eingeschlossene Flüssigkeit höher steht als die äußere in dem Glascylinder befindliche, nach und nach ein Fallen der ersteren merkbar wird, was dadurch bedingt wird, daß Flüssigkeiten durch an und für sich dichte, aber aus einer Zusammenhäufung von Häuten bestehende oder mit Poren versehene Körper, wie hier die thierische Blase ist, hindurchdringen, wenn auf der entgegengesetzten Seite des Verschlußmittels eine andere Flüssigkeit befindlich ist, welche sich mit der anderen vermischen läßt. Je nach der Natur der in der Röhre befindlichen Flüssigkeit findet ein Fallen oder ein Steigen derselben statt, je nachdem nemlich dieselbe specifisch leichter oder schwerer als die äußere Flüssigkeit ist. In dem im Text angeführten Falle haben wir es in der Röhre mit fast reinem Wasser, in dem äußeren Gefäße und der mehr oder weniger concentrirten Salmiaklösung zu thun; letztere besitzt noch Anziehungskraft zum Wasser und zieht dieses durch die thierische Blase aus der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit an; drehen wir jedoch den Versuch um, so daß in der Röhre die Salmiaklösung und in dem äußeren Gefäße das Wasser enthalten ist, so findet auch die entgegengesetzte Erscheinung statt, indem das Wasser aus dem äußeren

aber das äußere Ende des Platin- oder Kupferdrathes mit dem aus der Flüssigkeit hervorragenden Theil des Zinkstreifens in unmittelbare Berührung durch Umwicklung bringt, in diesem Augenblick wird auch durch den galvanischen Strom, welcher durch die Berührung beider Metalle hervorgerufen worden ist, die Wasserzersetzung beginnen und sich in der Weise kund geben, daß an dem Platin- oder Kupferdrath eine große Menge kleiner Luftbläschen auftreten, welche sich zu größeren vereinigen, in die Höhe steigen und durch die Gasleitungsröhre entweichen; sie bestehen aus vollkommen reinem Wasserstoffgas, welches, wenn es in diesem Zustand erhalten werden soll, über ausgekochtem Wasser in mit solchem Wasser angefüllten Gläsern aufgesammelt werden muß. Hebt man die Berührung beider Metalle auf, so hört auch die Gasentwicklung auf und sie tritt wieder ein, so bald jene wieder hergestellt wird. Der Sauerstoff des zersetzten Wassers tritt auch hier an das leicht oxydirbare Zink, so daß dieses mit der Länge der Zeit oxydirt und von dem Salmiakwasser gelöst wird.

Eigenschaften des Wasserstoffgases.

Das Wasserstoffgas hat für die Sinne so wenig etwas

Gefäß nach der Salmiaklösung in der Röhre gezogen wird und hierin die Flüssigkeit in die Höhe steigt. Man bezeichnet diese Erscheinungen mit dem Namen Endosmose und Exomose und bringt hiermit die Eigenschaft aufgelöster Körper zusammen, mitten durch lebende feste Theile zu gehen. Sind die Flüssigkeiten, welche durch eine thierische Blase getrennt werden, Lösungen verschiedener Salze von ohngefähr gleicher Eigenschwere, so verändert sich auch der Stand der Flüssigkeiten nicht bemerkenswerth, jedoch nach einiger Zeit haben sich die beiderseitigen Salze innen- und außerhalb gleichmäßig vermischt. Wird starker oder wasserfreier Weingeist in die Röhre und Wasser in das äußere Gefäß gebracht, so wird zum Theil aus letzterem Wasser nach dem Weingeist, zum Theil aus ersterem Weingeist zu dem Wasser geführt, bis ein gewisses Gleichgewicht hervorgebracht worden ist. Hiermit muß auch die Thatsache in Zusammenhang gebracht werden, daß wasserhaltiger Weingeist in einer thierischen Blase eingeschlossen nach und nach wasserärmer wird, bei einer gewissen Concentration aber die Eigenschaft erhält, aus feuchter Luft durch die Blase hindurch wieder Wasser anzuziehen und dadurch schwächer zu werden.

Auffallendes als das Sauerstoffgas, denn es ist permanent elastisch und hat weder Farbe, noch Geruch oder Geschmack: nur das ungereinigte Gas hat einen unangenehmen Geruch und afficirt eigenthümlich die Geschmacksorgane. Es zeichnet sich durch seine Eigenschwere vor allen übrigen Körpern aus, da es am leichtesten ist und 688 Gewichtstheile denselben Raum einnehmen, wie 10000 Gew. Th. atmosphärische Luft; es ist demach 14 mal leichter als diese und 16 mal, das ungereinigte mitunter aber nur 8 mal leichter als Sauerstoffgas. Von dieser geringen Eigenschwere kann man sich leicht überzeugen, wenn man das auf irgend eine Weise in Freiheit gesetzte Wasserstoffgas aus dem Entwicklungsapparat durch eine irdene Pfeife streichen läßt und den Kopf derselben nach Art der bekannten Kinderspielerei auf Seifenwasser taucht und wieder wegnimmt, wo sich alsbald eine Seifenblase bilden, abreißen und in die Höhe steigen wird. Man hat deßhalb das Wasserstoffgas auch häufig zur Füllung von Luftballons benutzt, welche nach dem ersten Benutzer, zum Unterschied von den sog. Montgolfieren, deren Construction auf Ausdehnung der eingeschlossenen Luft durch Erhitzung beruht, Charlieren genannt werden. Man wendet gewöhnlich zur Füllung derartiger Luftballons das Wasserstoffgas an, wie es bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Eisen erhalten wird. Da ein Luftballon von 5000 Kubikfuß Inhalt gegen 750 Pfund Eisen und 1300 Pfund concentrirte Schwefelsäure bedarf, um durch das unter Mithülfe von der hinreichenden Menge Wasser in Freiheit gesetzt werdende Wasserstoffgas vollständig angefüllt zu werden und dieses Wasserstoffgas im vollkommen reinen Zustand angenommen gegen 30 Pfund wiegen würde, ein gleich großer Raum atmosphärische Luft aber 435 Pfund wiegt, so bleiben für den Ballon ausschließlich seines eigenen und des Gewichtes der Gondel und des Ballastes nur ohngefähr 400 Pfund oder wenn das Gewicht des Ballons, der Gondel, Stricke u. s. w. zu 150 Pfund angenommen wird, 250 Pfund Steigkraft übrig, die durch das Gewicht des mitsteigenden Luftschiffers auf höchstens 100 Pfund reducirt werden. Mit diesem geringeren Gewicht steigt der Ballon

Benutzung zum Füllen der Luftballons.

bis in die Höhe, wo sein ganzes Gewicht gleich ist dem Gewicht einer gleich großen Raummenge atmosphärischer Luft, was etwa in der Höhe stattfindet, wo das Barometer einen Druck von weniger als 22½ par. Zoll anzeigt; jedoch findet mit der Steigung des Ballons auch eine Ausdehnung des eingeschlossenen Wasserstoffgases und dadurch eine Verminderung seiner Eigenschwere statt, weßhalb ein Ballon, der 5000 Kubikfuß Wasserstoffgas enthält, wenigstens um so viel größer sein muß, daß er bei der stattfindenden Ausdehnung nicht zerspringen kann, was für den angegebenen Fall und bei der Steigung bis auf 22½ par. Zoll Quecksilberstand ein plus von etwa 1230 Kubikfuß verlangt. Die Entwicklung des Wasserstoffgases zur Füllung der Ballons von angegebenem und größerem Inhalt geschieht gleichzeitig in mehreren hölzernen Tonnen, aus welchen es durch verzinnte blecherne Röhren in einen mit Wasser gefüllten gemeinschaftlichen Behälter und unter eine umgestürzte Tonne geführt und hier durch das Wasser von den mitgerissenen Säuretheilchen u. s. w. gereinigt, dann aber nach dem sorgfältig von der atmosphärischen Luft befreiten Ballon geleitet wird. Man erhält hierbei als Nebenprodukt schwefelsaures Eisenoxydul, bekannt als Eisenvitriol, wodurch ein großer Theil der Unkosten gedeckt wird. Das Wasserstoffgas, welches auf diese Weise erhalten wird, ist aber nur selten 6 bis 8 mal leichter als die atmosphärische Luft, wodurch die Steigkraft des damit gefüllten Ballons bedeutend vermindert wird. In der neueren Zeit hat der Engländer Green statt des Wasserstoffgases das bei der trocknen Destillation der Steinkohlen auftretende Gas zur Füllung der Luftballons mit Vortheil benutzt und damit große Reisen gemacht; ein mit diesem Gase gefüllter Ballon von 3 Fuß Durchmesser war 11 Unzen, mit dem auf obige Weise dargestellten Wasserstoffgas gefüllt aber 17 Unzen leichter als die atmosphärische Luft, jedoch betrugen die Kosten der letzteren Füllung das 20fache von denen der ersteren; man kann die mit dem Steinkohlengas gefüllten Ballons analog den übrigen Arten Greenieren nennen und ihre Steigkraft bedeutend dadurch vermehren, daß man das Gas erst über glühende Backsteine

oder Coaks leitet, wobei es einen großen Theil seines Kohlenstoffes absetzt und ein geringeres specifisches Gewicht erhält.

Chemisches Verhalten.

Das Wasserstoffgas unterhält nicht das Verbrennen, ist aber selbst brennbar, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in eine mit reinem Wasserstoffgas angefüllte umgestürzte Flasche einen brennenden Span hält, welcher im Inneren der Flasche sogleich erlischt, während sich an der Oeffnung derselben eine schwach leuchtende Flamme zeigt; kehrt man nun die Flasche um und gießt Wasser in die Oeffnung, so wird die Flamme nicht nur nicht verlöschen, sondern vielmehr viel stärker werden, indem das Wasserstoffgas vermöge seiner geringen Eigenschwere nun leicht aus der Oeffnung entweicht und da es bereits entzündet ist, durch den hinreichenden Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffgases vollständig verbrennen kann. Wenn das Wasserstoffgas vollkommen rein ist, so ist seine Flamme bei schwachem Tageslicht kaum sichtbar und völlig weiß, bei Verunreinigung aber bald bläulich, bald grün. Die Entzündung des Wasserstoffgases ist völlig gefahrlos, wenn das Gefäß nicht zugleich atmosphärische Luft enthält; ist jedoch letzteres der Fall, wie z. B. wenn mit demjenigen Theil des Wasserstoffgases experimentirt wird, den man im Anfang der Entwicklung auffsammelt, wo noch nicht alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, so findet die Entzündung mit einem Knall statt und kann bis zur Zerschmetterung der Gefäße gesteigert werden.

Luftpistole.

Wenn man z. B. das Wasserstoffgas gleich vom Anfang seiner Entwicklung aus einem lufthaltigen Gefäß in der mit Wasser gefüllten sog. Luftpistole (welche aus einer blechernen, mit einer kleinen Oeffnung versehenen Röhre besteht, die mit einem hölzernen Griff versehen ist und durch einen Kork verschlossen werden kann) auffsammelt, indem man die kleine Oeffnung mit dem Finger verschließt, die Röhre mit Wasser anfüllt, dann unter Wasser über die Oeffnung der Gasleitungsröhre stürzt und nach der Füllung die Mündung mit einem Kork verschließt, so wird man nach dem Herausnehmen der Pistole aus dem Wasser und nach der Entfernung des Fingers von der kleinen Oeffnung bei

der Annäherung eines brennenden Körpers an diese die Entzündung durch das ganze Gasgemische mit einer solchen Heftigkeit einleiten, daß der Kork mit einem starken Knall weit hinweggeschleudert wird, indem sowohl die eingeschlossene nicht verbrannte Luft als auch das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffgases durch die hierbei erregte hohe Temperatur so sehr ausgedehnt wird, daß sie den Widerstand überwältigt und das Gefäß zerschmettern würde, wenn hier nicht, wie bei den Schießgewehren, der Kork die Stelle eines Ladepfropfes verträte. Die Luftpistole ist deßhalb ein ziemlich genaues Prüfungsmittel für die Ermittlung der Anwesenheit von atmosphärischer Luft im Wasserstoffgas und man darf dieses nicht eher als solches aufsammeln, bis eine Probe nicht mehr in der Luftpistole unter Knall entzündet wird. Läßt man das Wasserstoffgas im Anfang durch eine irdene Pfeife, deren Oeffnung zuvor in Seifenwasser getaucht war, steigen, so erhält man das Gasgemenge in Seifenblasen eingeschlossen, welche sich, da nur ein höchst unbedeutender Widerstand zu überwinden ist, nur mit einem sehr schwachen Knall bei Annäherung eines brennenden Körpers entzünden.

Chemische Harmonika.

Durch die sehr rasch auf einander folgenden schwachen Explosionen beim Verbrennen des Wasserstoffgases können unter gewissen Umständen eigenthümliche Töne hervorgerufen werden, welche die sog. chemische Harmonika bilden. Man kann dieselben dadurch hervorrufen, daß man in eine Flasche Zink und verdünnte Schwefelsäure giebt, auf die Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes eine weite, lose mit Saugpapier (wodurch die mechanisch in die Höhe gerissenen Flüssigkeitstheilchen absorbirt werden) angefüllte Röhre und auf diese eine engere, in eine feine Spitze ausgehende Röhre setzt und das auftretende Gas erst dann entzündet, nachdem eine über die Oeffnung gestürzte leere Luftpistole, sobald sie einige Zeit darüber gehalten worden ist, wobei das leichtere Wasserstoffgas die atmosphärische Luft nach unten verdrängt, und dann verschlossen wird, nicht mehr bei Annäherung eines flammenden Körpers an die kleine Oeffnung explodirt. Das hierbei ganz ruhig verbrennende Wasserstoffgas wird aber alsbald einen eigenthüm-

lichen Ton verbreiten, wenn man vorsichtig über die obere Röhre einen trocknen Kolben stürzt, sogleich verlängert sich die Flamme des Wasserstoffgases und erhält sich gleichsam schwebend, während der innere Theil des Kolbens mit Feuchtigkeit beschlägt, welche das Produkt der Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff, also wiederum Wasser ist. Je nach der Form, Stärke u. s. w. des über die Wasserstoffflamme gestürzten Gefäßes, je nach der Tiefe des Ueberstürzens, so wie nach der Stärke der Flamme selbst sind die Töne sehr verschieden und variiren zwischen Baß und Discant, welche man nach einiger Uebung beliebig hervorrufen kann.

Knallgas.

Das Gemische von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas wird wegen seiner explosiven Eigenschaft Knallgas genannt. Seine Entzündung kann nicht allein durch flammende Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, so wie auch durch einige kalte Körper, unter welchen namentlich das Platin anzuführen ist, eingeleitet werden. Es muß jedoch auch in diesen Fällen immer sehr vorsichtig verfahren werden, indem bei der Vernachlässigung irgend einer Vorsichtsmaßregel leicht Explosionen veranlaßt werden können, die den Experimentator beschädigen oder sein Leben gefährden, da bei der Entzündung größerer Mengen, namentlich des aus Wasserstoffgas und reinem Sauerstoffgas bestehenden, die stärksten Gefäße zerschmettert werden, und ein Fall bekannt ist, wo die Bildung des Knallgases in einer Eisengießerei, entstanden durch Löschen größerer Mengen schmelzenden Eisens mit Wasser, dadurch bedingte Wasserzersetzung und Vermischen des abgeschiedenen Wasserstoffes mit der atmosphärischen Luft, die Ursache war, daß dieses durch neu hinzukommendes glühendes Eisen entzündet und durch die stattfindende Explosion die ganze Anlage nebst den darin befindlichen Arbeitern, mit Ausnahme eines einzigen, welcher in dem Eingang befindlich war und wie aus einer Kanone herausgeschlagen wurde, vernichtet ward. Zur Entzündung des Knallgases ist schon ein kleiner elektrischer Funken, wie man aus der kleinsten Leidner Flasche hervorrufen kann, hinreichend, indem dieser füherst den durchsprin-

Vorsicht damit.

Entzündung durch den elektrischen Funken.

genden Raum und das hierbei entzündete Gemenge den übrigen Theil entzündet. Wenn man in eine sog. Verpuffungsröhre *), welche von hinreichend starkem Glase, mit Wasser angefüllt und in Wasser gestürzt ist, aus passenden Entwicklungsgefäßen $\frac{1}{10}$ Kubikzoll Sauerstoffgas und $\frac{2}{10}$ Kubikzoll Wasserstoffgas treten und dann, nachdem man den das Gasgemische enthaltenden Theil der Verpuffungsröhre aus Vorsicht gegen etwaiges Zerschmettern mit einem Stück Leinwand umwickelt hat, an den Dräthen den elektrischen Funken aus einer Leidner Flasche überspringen läßt, so wird man unter einer stoßenden Bewegung der Verpuffungsröhre, die jedoch während der Verpuffung nicht mit der Oeffnung aus dem Wasser genommen werden darf, nach der Entfernung der schützenden Decke, wenn überhaupt die Verpuffung nicht das Zerschmettern veranlaßt und sonst kein Fehler stattgefunden hat, die ganze Luftmenge verschwunden und wieder durch Wasser ersetzt finden, indem sich beide Gasarten in den angegebenen Raumverhältnissen genau zu Wasser verbinden. Läßt man hingegen statt des Sauerstoffgases $\frac{5}{10}$ Kubikzoll atmosphärische Luft auf $\frac{2}{10}$ Kubikzoll Wasserstoffgas in die Verpuffungsröhre treten, so kann man ohne jene Vorsichtsmaßregel der Umwickelung den elektrischen Funken hindurchschlagen lassen und wird dabei eine schwache Lichtentwicklung durch den eingeschlossenen Luftraum, nach der Verpuffung aber noch einen Rückstand von $\frac{4}{10}$ Kubikzoll Luft wahrnehmen, die aus Stickstoffgas besteht. Entzündet man größere Massen eines solchen Gasgemisches aus 5 Raumtheilen atmosphärischer Luft oder 1 Raumtheil Sauerstoffgas und 2 Th. Wasserstoffgas in einer thierischen Blase, welche in der Oeffnung auf einen Kork fest umschnürt ist, in dem zwei Metalldräthe, welche, in enge Glasröhren eingesiegelt, so eingesetzt sind, daß sie sich innerhalb auf eine Linie nähern, außerhalb aber mit zwei längeren, 20 bis 30 Fuß langen Dräthen verbunden

*) Ueber Darstellung derselben, so wie kleiner Elektricitätserreger, Leidner Flaschen und anderer hierzu erforderlichen Apparate ist das Nöthige in der Vorlesung über atmosphärische Luft angegeben.

sind, durch den Funken der Leidner Flasche so, daß man diese an der Belegung mit dem einen Drath umwickelt und dann den Knopf dem anderen Drath nähert, so geht der elektrische Funken durch diesen zurück in die Blase und springt nach dem anderen über, wobei das Gasgemisch entzündet, die Blase zersprengt und eine große Feuermasse sichtbar wird. Ist das Gasgemisch in einem anderen festen Gefäß befindlich, so ist die Entzündung mit einer so großen Kraftäußerung verbunden, daß nicht allein das Gefäß, sondern auch andere umgebende Gegenstände zerschmettert werden. Man hat die bei der Entzündung sehr großer Massen von Knallgas hervortretende Kraft benutzt, um aus gefahrloser Ferne und selbst unterhalb Wasser große Gegenstände zu zerschmettern, wie z. B. versunkene, die Einfahrten von Häfen hindernde Schiffe zu zerstören, wobei aber die den elektrischen Funken fortleitenden Dräthe gegen den Zutritt der Feuchtigkeit z. B. durch einen Ueberzug von Gutta Percha geschützt werden müssen. Die Entzündbarkeit des mit atmosphärischer Luft gemengten Wasserstoffgases durch den elektrischen Funken wurde früher, ehe man die eigenthümliche Eigenschaft des Platins kannte, zur Einrichtung einer sog. elektrischen Lampe benutzt. Diese besteht aus einem größeren weithalsigen Glas, in dessen Oeffnung mittels einer Messingkapsel ein trichterförmiges kleines Glas eingesetzt ist, an dessen unterem engen Theil ein Zinkcylinder befestigt ist; in der Messingkapsel befindet sich nach der Seite hin ein Hahn, an welchem noch eine enge Metallröhre zum Ausströmen des Gases und ein Haken angebracht ist, welcher durch einen beweglichen Drath mit dem unter der ganzen Vorrichtung in einem hölzernen Kasten befindlichen Elektrophor (Elektricitätserreger) in Verbindung steht. Nachdem der Hahn geöffnet worden, gießt man durch den Trichter verdünnte Schwefelsäure, welche auf das Zink unter Wasserstoffgasentwicklung lösend wirkt; man läßt das Gas so lange durch den Hahn entweichen, bis es sich auf die oben (S. 78 f.) angegebene Weise nicht mehr in der Luftpistole entzünden läßt; dann wird der Hahn geschlossen, wo sich nun durch das auftretende Gas die Flüssigkeit in den Trichter so weit zu-

Elektrische Lampe.

rückdrängt, bis sie nicht mehr mit dem Zink in Berührung ist. Oeffnet man nun den Hahn, so wird durch den inzwischen angehängten Drath dieser bis in die Nähe des Ausgangsrohres gebracht und dadurch der aus dem Elektrophor kommende elektrische Strom bestimmt, nach der Röhre als Funken überzuspringen und hierbei das austretende Wasserstoffgas durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft entzündet. Da jedoch die Elektrophore nur bei trockner Witterung ihre Wirkung äußern, d. h. elektrische Funken ausgeben, so sind diese elektrischen Zündlampen sehr unzuverlässig und wurden nach Entdeckung der auf Knallgas zündend wirkenden Kraft des Platins durch eine hierauf basirte Vorrichtung verdrängt oder modificirt. Die ganze Vorrichtung läßt sich aber als ein Reservoir und als eine lang andauernde Quelle für Wasserstoffgas betrachten und benutzen.

Entzündung durch Platin.

Das Platin ist unter denjenigen Körpern, welche die Eigenschaft haben, das Knallgas zur Verbindung zu bringen, derjenige, welcher diese Eigenschaft im stärksten Grade zeigt, indem er in fein zertheiltem Zustand bei der Berührung mit Knallgas durch die bei der Verbindung frei werdende Wärme glühend wird und dann die Entzündung des übrigen Theiles des Gasgemenges verursacht. Man erhält das Platin in demjenigen Zustande, bei welchem es selbst noch mehrere Grade unter dem Gefrierpunkt die zündende Kraft auf Knallgas äußert, auf die Weise, daß man es in Königswasser, einem Gemische von 1 Theil Salpetersäure und 2 — 3 Theilen Salzsäure, bei gelinder Wärme auflöst, die Lösung vorsichtig eindampft, den Rückstand mit Wasser übergießt, die klare dunkelrothbraune Lösung so lange mit Salmiaklösung vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen — den sog. Platinsalmiak — mit wenig Wasser abwäscht, trocknet und in einem Porcellan- oder Platintiegel so lange über der Flamme einer Weingeistlampe glüht, bis keine flüchtigen Theile mehr entweichen, wo dann das reine Platin als eine schwammige Masse hinterbleibt, welche nach dem Erkalten bei dem Aufleiten von Wasserstoffgas unter Zutritt der Luft augenblicklich glühend wird und dann jenes entzündet. Am

zweckmäßigsten ist es, über einen Eisenring ein lockeres Gewebe von feinem Platindrath zu machen, dann den inneren lockeren Theil des Platingewebes mit einem steifen Brei von Platinsalmiak und Wasser auszufüllen und hierauf diesen über der Flamme einer Weingeistlampe auszutrocknen und zuletzt auszuglühen. Spannt man dieses sog. Platinschwämmchen in eine Pincette und läßt aus einem Gefäß, in welchem sich verdünnte Schwefelsäure und Zink befinden, durch eine außen zu einer feinen Spitze ausgezogenen Gasleitungsröhre nach dem Austreiben der atmosphärischen Luft das Wasserstoffgas in einer Entfernung von etwa 1 Zoll auf das Platinschwämmchen strömen, so wird man die erwähnte Erscheinung, das Erglühen des Platins und alsbaldige Entzündung des nachströmenden Wasserstoffgases, wahrnehmen. Diese höchst merkwürdige, nur wenig anderen Metallen zukommende Eigenschaft des Platins wurde von dem Entdecker nicht als Quelle einer kaufmännischen Speculation betrachtet, sondern ganz uneigennützig alsbald veröffentlicht und zur Einrichtung der Platinzündmaschinen benutzt, indem er anfangs den Apparat der elektrischen Lampe in der Weise modificirte, daß der an den Hahn befestigten Röhre gegenüber in einer gewissen Entfernung der Platinschwamm angebracht wurde, welcher das bei der Oeffnung des Hahnes aufströmende Wasserstoffgas entzündete. Dieser für die Praxis im Allgemeinen unbequeme Apparat wurde jedoch von geschickten Künstlern durch einen zweckmäßigern ersetzt und seit ohngefähr 25 Jahren haben sich diese Zündmaschinen in den mannichfaltigsten Formen von der geringsten Einfachheit bis zum luxuriösen Glanz über den ganzen gesitteten Theil unserer Erde verbreitet. Die einfachste Zündmaschine besteht aus einem gewöhnlichen Glase von ohngefähr 1 Quart Inhalt, welches zur Hälfte oder etwas mehr mit verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Th. Säure 6—8 Th. Wasser) angefüllt wird, und einer über die Oeffnung des Glases gestülpten Metallplatte, auf welcher oberhalb eine mit dem Platinschwamm versehene Metallhülse und ein mit einem Hahn versehener Kopf befindlich ist; letzterer steht durch eine Oeffnung mit einem unterhalb der Platte befindlichen Glascylinder in Verbindung und in diesem hängt

Platinfeuerzeuge.

an einem Messingdrath ein Zinkblock; bei der Zusammensetzung der Zündmaschine wird ein an dem Kopf befindliches und mit einer feinen Oeffnung versehenes Knöpfchen abgeschraubt, und der Hahn geöffnet, wodurch die in dem Cylinder eingeschlossene Luft entweichen kann, worauf man den Hahn wieder schließt und nach Füllung des Cylinders mit Wasserstoffgas nochmals öffnet, wobei aber das in der Kapsel befindliche Platinschwämmchen gegen die Ausströmung des noch mit atmosphärischer Luft vermengten und deßhalb leicht explodirenden Wasserstoffgases geschützt werden muß, bis die außerhalb und innerhalb des Glascylinders befindliche Flüssigkeit in gleicher Höhe steht. Nun kann man die atmosphärische Luft als entfernt betrachten, den Hahn schließen und das Knöpfchen wieder anschrauben; wird dann der Hahn geöffnet, so strömt das Wasserstoffgas in einem feinen Strahl nach dem Platinschwamm, vermischt sich dabei zum Theil mit atmosphärischer Luft, macht jenen glühend und bricht endlich selbst in Flamme aus, an welcher irgend ein auf den Platinschwamm nicht nachtheilig wirkender brennbarer Körper, wie ein Holzspan, arsenfreies Papier, ein Wachslicht oder eine Weingeistlampe angezündet wird. Die gefährlichsten Feinde für die Platinschwämmchen sind Schwefel und Phosphor, wodurch die Zündkraft derselben vollständig vernichtet wird; man darf deßhalb nie an einem Platinschwamm, welcher durch das aufströmende Wasserstoffgas nur zum Glühen kommt, ohne dieses zu entzünden, ein Schwefel- oder Phosphorhölzchen entzünden wollen; ein derartiger Fehler beruht gewöhnlich auf der zu großen oder zu kleinen Oeffnung des Knöpfchens, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man das ausströmende Wasserstoffgas durch einen flammenden Körper entzündet, wo sich entweder eine sehr große Flamme mit einem starken Knall oder nur eine sehr kleine bildet; im ersteren Fall sucht man die Oeffnung des Knöpfchens durch Aufschlagen mit einem Hammer zu verengern, im letzteren durch Einstechen und Umdrehen an einer feinen Nähnadel zu erweitern, bis sie die gehörige Größe hat. Durch verschiedene Dämpfe, namentlich durch ammoniakhaltige, wie sie sich in der Nähe von Abtritten und namentlich in Pferde-

ställen in reichlicher Menge entwickeln, wird die Zündkraft der Platinschwämmchen ebenfalls, aber nicht für die Dauer, aufgehoben, indem sie dieselbe schon durch ein einfaches Ausglühen, in manchen Fällen aber auch schon durch die Annäherung der Dämpfe von Salpetersäure wieder erhalten. In Zimmern, wo das Hinzukommen von solchen Dämpfen nicht zu vermeiden ist, kann man daher Platinzündmaschinen nicht benutzen, wenn nicht die daran befindlichen Platinschwämmchen durch besondere Vorrichtungen gegen den Zutritt derselben geschützt werden.

Das schwammige Platin in ein verschlossenes Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas gebracht, bewirkt dieselbe Explosion, wie der elektrische Funken. Bringt man in ein starkes, etwa 4 Unzen fassendes und mit Wasser angefülltes Glas ein Gemenge von 2 Raumtheilen Wasserstoffgas und 5 Raumtheilen atmosphärischer Luft und setzt dann einen zu einer Kugel geformten Platinschwamm, welcher an einem Kork befestigt ist, in die Oeffnung des Glases, so wird jener fast augenblicklich glühend und in demselben Moment findet eine Explosion statt, durch welche, wenn die Platinkugel bis zum oberen Dritttheil des Glases reicht, gewöhnlich nur der Kork herausgeworfen, bei einer bedeutenderen Einsenkung aber fast immer das Glas zerschmettert wird, weßhalb dieser Versuch jedesmal hinter einem schützenden Brett vorgenommen werden muß, damit man nicht durch herumgeschleuderte Glasstücke verletzt werde. So wie aber das in der atmosphärischen Luft enthaltene indifferente Stickstoffgas die Wirkung des Sauerstoffgases auf brennbare Körper mäßigt, so kann auch die eigenthümliche Wirkung des Platinschwammes auf Knallgas durch Zusatz eines indifferenten Körpers und zwar so weit gemäßigt werden, daß die Verbindung zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ohne Feuerentwicklung und Explosion stattfindet. Ein solcher Körper ist der Thon; vermischt man 1 Theil Platinschwamm mit 4—6 Theilen Thon und so viel Wasser innigst, daß ein gleichartiger fester Teig entsteht, formt aus diesem erbsengroße Kugeln, durchsticht dieselben mit einer Nadel und glüht

Platinpillen.

sie nach dem Trocknen, so erhält man die sog. Platinpillen. Diese sind ganz geeignet, die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgas ohne alle Gefahr langsam, aber vollständig zu bewerkstelligen. Bringt man eine solche Kugel mittels eines gut schließenden Korkes, an welchem jene durch eine Stecknadel oder einen Platindrath befestigt ist, in die Oeffnung einer Glocke, welche mit einem Gemenge aus 2 Raumtheilen Wasserstoffgas und 5 Th. atmosphärischer Luft angefüllt und in ein weiteres mit hinreichendem Wasser versehenes Gefäß gestellt ist, so wird man alsbald ein Steigen des Wassers nach dem Inneren der Glocke wahrnehmen, was so lange fortdauert, bis von den 7 Raumtheilen des Gasgemenges nur noch 4 Raumtheile übrig bleiben. Auf dieselbe ruhige Weise wirken auch die Platinpillen auf ein Gemenge von Wasserstoffgas und reinem Sauerstoffgas. Bringt man in eine mit Quecksilber gefüllte und unter Quecksilber umgestürzte Glasröhre 2 Raumtheile Wasserstoffgas und 1 Raumtheil Sauerstoffgas und läßt dann eine frisch ausgeglühte Platinpille in der Röhre in die Höhe steigen, so wird sich alsbald die darin enthaltene Luft vermindern und endlich ganz verschwinden.

Raum- und Gewichtsverhältnisse bei der Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff.

In dem eben erwähnten Versuch findet man, daß bei der Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff zwei Raumtheile des ersteren auf einen Raumtheil des letzteren gebunden worden sind; dieses Verhältniß ist ein unveränderliches, es mag die Verbindung auf die eine oder die andere Weise eingeleitet werden und ein Mehr des einen oder des anderen Gases wird stets ungebunden bleiben, wovon man sich sehr leicht überzeugen kann, wenn man den letzten Versuch in der Weise abändert, daß auf 2 Raumtheile Wasserstoffgas auch 2 Raumtheile Sauerstoffgas genommen werden; bringt man dann die Platinpille hinein, so wird endlich $\frac{1}{4}$ *) des ganzen

*) Wegen der in der Röhre befindlichen Quecksilbersäule, welche ausdehnend auf die eingeschlossene Luft wirkt, bleibt eine größere Raummenge übrig, welche sich auf den wirklichen Raum vermindert, wenn man die Röhre in das Quecksilber so weit ein-

Luftgemenges übrig bleiben, welches sich nicht weiter vermindert; bringt man jetzt noch 2 Raumtheile Wasserstoffgas in die Röhre, so wird sich das Gas wiederum vermindern und gänzlich verschwinden, weil nun auf 2 Raumtheile Sauerstoffgas 4 Raumtheile Wasserstoffgas gekommen sind. Giebt man hingegen zu 4 Raumtheilen Wasserstoffgas nur 1 Raumtheil Sauerstoffgas, so bleiben bei der Einwirkung der Platinpille 2 Raumtheile übrig, die aus Wasserstoffgas bestehen und bei weiterem Zusatz von 1 Raumtheil Sauerstoffgas ebenfalls gänzlich verschwinden. Es ist bereits erwähnt worden, daß das Wasserstoffgas genau 16mal leichter sei, als das Sauerstoffgas; aus den Raumverhältnissen, in welchen sich beide Gasarten zu Wasser vereinigen, geht hervor, daß dieses aus 2×1 Wasserstoff und 16 Sauerstoff oder 1 Gewichtsth. Wasserstoff und 8 Gewichtsth. Sauerstoff, also aus gleichen Aequivalenten beider Stoffe besteht. Dasselbe Resultat erhält man aber auch, wenn man trockenes Wasserstoffgas über ein erhitztes leicht reducirbares Metalloxyd leitet. Bringt man nemlich eine genau gewogene Menge, zuvor schwach erhitztes Kupferoxyd in die Kugel einer Kugelröhre, verbindet diese auf der einen Seite mit dem Wasserstoffgasentwicklungsapparat, welcher aus einer zweihalsigen Flasche, einem eingesetzten Trichter und einer in der anderen Oeffnung eingesetzten, in dem weiteren Theil mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium angefüllte Austrocknungsröhre, an dem anderen Ende der Kugelröhre mit einer genau gewogenen, ebenfalls mit frisch geglühtem Chlorcalcium gefüllten Glasröhre, gießt dann auf das in der Flasche befindliche Zink durch den Trichter die hinreichende Menge verdünnte Schwefelsäure und erhitzt, nachdem eine Zeit lang Wasserstoffgas zur Verdrängung der

---

tauchen kann, daß äußerer und innerer Spiegel gleich sind, oder wenn man die Röhre unter dem Quecksilber mit dem Finger verschließt, heraus nimmt und erst unter Wasser wieder öffnet, welches dann statt des Quecksilbers in die Röhre tritt. Auch läßt sich der wirkliche Raum durch Berechnung finden, worüber bei der Vorlesung über die atmosphärische Luft Belehrung gegeben wird.

atmosphärischen Luft durch den Apparat geströmt ist, die Kugel so lange durch die Flamme einer Weingeistlampe, bis in dem nach hinten zu liegenden kälteren Theil der Röhre sich keine Feuchtigkeit mehr zeigt und der Inhalt der Kugel vollkommen rothbraun erscheint, so wird man nach dem Erkalten und Auseinandernehmen des Apparates auf 8 Gewichtsth. Verlust des Kupferoxydes in der Chlorcalciumröhre eine Zunahme von genau 9 Gewichtsth. haben. Diese Gewichtszunahme besteht aber nur in Wasser, welches durch die Einwirkung des Wasserstoffgases auf das Kupferoxyd entstanden ist und wiederum anzeigt, daß das Wasser aus 1 Gewichtsth. Wasserstoff und 8 Gewichtsth. Sauerstoff besteht.

Heizkraft der Wasserstoff-flamme.

Obgleich die Wasserstoffflamme wenig leuchtend ist, so entwickelt sie doch die stärkste Hitze, die man bis jetzt durch Verbrennung irgend eines Körpers hervorrufen kann; besonders aber entwickelt sie eine starke Hitze, wenn die Verbrennung des Wasserstoffgases in reinem Sauerstoffgas stattfindet. Wenn man in einer Flasche Wasserstoffgas entwickelt, dasselbe an der Mündung einer eingesetzten engen Röhre entzündet und dann durch eine enge Röhre das in einer weiteren aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Braunstein durch Erhitzen mit der Flamme einer Weingeistflamme frei werdende Sauerstoffgas in die Wasserstoffgasflamme leitet, so entwickelt diese eine solche ungemeine Hitze, daß nicht allein darin eine Uhrfeder oder ein dünner Eisendrath unter glänzendem Funkensprühen wie in reinem Sauerstoffgas verbrennt, sondern auch ein Platindrath wie Wachs darin schmilzt und auf diese Weise mit einem Knopf versehen werden kann. Ist der Körper bereits verbrannt und dann überhaupt unschmelzbar, so wird er in dieser durch Sauerstoff gespeisten Wasserstoffflamme so glühend, daß er das blendendste Licht ausstrahlt. Bringt man z. B. ein Stück Kalk in diese Flamme, so wird dieser so leuchtend, daß das Auge den Lichtglanz nicht vertragen kann. Diese nach dem Entdecker das Drummond'sche Licht oder auch das Siderallicht genannte Erscheinung ist zu Signalen auf Leuchtthürmen empfohlen worden und wird Nachts in unglaublicher Entfernung wahr-

Drummond's Licht.

Newmann'sches Knallgasgebläse.

genommen. Noch intensiver wird die Hitze der Wasserstoffflamme, wenn das Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas im Verhältniß zur Wasserbildung, also wie 2 : 1, im gepreßten Zustand aus einer engen Röhre austritt und entzündet wird. Eine Vorrichtung zu diesem Behufe ist die, welche nach dem Erfinder das Newmann'sche Knallgasgebläse genannt wird. Diese besteht aus einem länglich-viereckigen, ohngefähr eine preußische Quart fassenden Kasten von starkem Messingblech; an diesem befinden sich:

1) an der vorderen Seitenwand eine lange Messingröhre, die in der Nähe des Kastens mit einem Hahn versehen und mit einer Handluftpumpe in Verbindung steht, mittels welcher aus einer angebrachten, mit einem Hahn versehenen und mit einem Gemische von 2 Raumtheilen Wasserstoffgas und 1 Raumtheil Sauerstoffgas angefüllten thierischen Blase das Knallgas in kleinen Portionen nach dem Kasten gebracht und stark zusammen gepreßt wird; und

2) auf der oberen Wand eine anfangs aufwärts, dann im rechten Winkel abgehende und hier mit einem Hahn versehene, endlich abwärts steigende Messingröhre, welche in der Höhe des Kastens in eine weitere Kapsel von Messing bis auf deren Grund reicht und luftdicht eingesetzt ist. An dem oberen Theile dieser Messingkapsel, welche zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Eisenfeilspänen angefüllt ist, befindet sich ein mit einem Hahn versehenes messingenes Ausgangsrohr, in welches eine sehr enge Glasröhre eingesetzt ist.

Das ganze Gebläse befindet sich auf einem Tisch, der in der Mitte mit einem aufrecht stehenden Brett, in welchem kleine Oeffnungen für die mit der Luftpumpe in Verbindung stehende Messingröhre und für das Ausgangsrohr angebracht sind, versehen ist, um hierdurch einen Schutz zu gewähren, indem sowohl bei der Füllung des Messingkastens mit dem Knallgas bei raschem Comprimiren durch die dabei frei werdende Wärme, als auch bei Versuchen mit dem com-

primirten Knallgas durch Zurückschlagen der Flamme eine Entzündung des ganzen Knallgases möglich werden kann und durch die dabei stattfindende Zerschmetterung des Messingkastens der Experimentator gewiß tödtlich verletzt oder eines Theiles seiner Extremitäten beraubt werden würde. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel ist es noch sehr zweckmäßig, die Tischplatte so zu verlängern, daß der Messingkasten einige Fuß zu einem Fenster hinaus geschoben werden kann, damit eine etwaige Explosion im Freien stattfindet. — Nach der Füllung der Gebläsevorrichtung mit Knallgas wird der an der langen Röhre befindliche Hahn geschlossen und bei anzustellenden Versuchen sowohl der an der oberen Messingröhre befindliche, als auch der an dem Ausgangsrohr angebrachte geöffnet, wobei sich dann das comprimirte Knallgas zuerst durch das in der Kapsel befindliche Quecksilber und durch die Eisenfeilspäne drängt und aus der engen Glasröhre ausströmt, wo es entzündet wird. Ist der Apparat im Ganzen gut gearbeitet, so kann kaum ein Zurückschlagen der Knallgasflamme und dadurch verursachte Zerschmetterung des Apparates stattfinden, indem selbst in dem Fall, daß die Flamme in der Glasröhre zurückschlägt, die Eisenfeilspäne und das Quecksilber ein hinreichender Schutz gegen das weitere Zurückschlagen nach dem Kasten sind. Wird an die Flamme des Knallgasgebläses, in welcher die meisten sonst unschmelzbaren Körper in Fluß kommen, ein Stück Kalk gebracht, so ist der Lichtglanz noch weit unerträglicher, als bei dem gewöhnlichen Siderallicht.

Heizkraft verschiedener Brennmaterialien.

Da der Wasserstoff derjenige Körper ist, welcher beim Verbrennen die größte Hitze hervorbringt, so müßte er das beste Brennmaterial sein, wenn man ihn auf eine billige Weise isoliren könnte. Dies ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen; vielleicht wird es dereinst möglich gemacht, die atmosphärische Elektricität in der Art in einem Apparat ansammeln zu können, daß durch diese eine mächtige Wasserzersetzung eingeleitet und dann das zugleich auftretende Sauerstoffgas zur Verstärkung der Wasserstoffgasflamme verwendet werden könnte. Die Heizkraft des Wasserstoffgases, so wie

anderer brennbarer Körper und namentlich derjenigen, welche als Brennmaterialien benutzt werden, kann man entweder aus der Wärmemittheilung auf andere Körper, wie im sog. Calorimeter auf Wasser, oder durch die Menge des zur vollkommenen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffes bestimmen. Auf ersterem Wege ist man zu folgenden Resultaten gekommen, indem beim Verbrennen an der Luft

1	Pfd.	Wasserstoffgas	221—236	Pfd.	Wasser	von	0°	bis	100°
1	=	Talg	86	=	=	=	=	=	=
1	=	Kohle	78	=	=	=	=	=	=
1	=	beste Steinkohlen	70	=	=	=	=	=	=
1	=	Weingeist von 99 $\frac{0}{0}$ Tr.	62	=	=	=	=	=	=
1	=	lufttrocknes Lindenholz	34,7	=	=	=	=	=	=
1	=	= = Buchenholz	33,8	=	=	=	=	=	=
1	=	= = Rüsternholz	30,2	=	=	=	=	=	=
1	=	= = Eichenholz	29,8	=	=	=	=	=	=
1	=	= = Eschenholz	33,7	=	=	=	=	=	=
1	=	im Ofen getr. Ahornholz	36,1	=	=	=	=	=	=
1	=	= = = Ebereschenholz	36,1	=	=	=	=	=	=
1	=	= = = Vogelkirschenholz	36,9	=	=	=	=	=	=
1	=	= = = Fichtenholz	37,3	=	=	=	=	=	=
1	=	= = = Pappelholz	37,1	=	=	=	=	=	=
1	=	guter Torf	30	=	=	=	=	=	=

erhitzen. Früher nahm man an, daß in den verschiedenen Holzarten Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß enthalten seien, um Wasser bilden zu können; neuere Versuche haben aber dargethan, daß der Wasserstoffgehalt etwas größer sei und daß der Ueberschuß besonders bei den sog. leichten Holzarten am bedeutendsten ist. Dieser Ueberschuß von Wasserstoff wirft sich bei der Erhitzung des Holzes auf dessen Kohlenstoff, damit gas- und dampfförmige Verbindungen bildend, welche mit großer Leichtigkeit verbrennen und die Flamme darstellen. Da, wie erwähnt, die leichten Holzarten einen größeren Ueberschuß von Wasserstoff enthalten,

so wird es dadurch erklärlich, weßhalb diese Hölzer weit rascher verbrennen und mehr Heizkraft besitzen, als die schweren Holzarten, jene daher vorzugsweise da zu benutzen sind, wo man Körper rasch und hoch erhitzen will, letztere aber da, wo die Erhitzung gleichmäßig und anhaltend stattfinden soll.

Wirkung im Athmungsproceß.

Wie das Wasserstoffgas nicht das Verbrennen unterhält, so unterhält es auch nicht das Athemholen der Thiere; diese sterben zwar nicht augenblicklich in reinem Wasserstoffgas, werden aber, da das Blut hier nicht die Veränderung wie in der atmosphärischen Luft erleidet, nach einiger Zeit krank und sterben dann, werden aber, wenn sie vor diesem Zeitpunkt in reines Sauerstoffgas gebracht werden, wieder munter. Ist hingegen das Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas gemengt, so läßt es sich ohne irgend ein Zeichen von Uebelbefinden einathmen, verursacht aber nach einiger Zeit Schläfrigkeit und soll die Stimme heller und reiner machen.

Achte Vorlesung.

Ueber das Wasser.

Wasserbildung.

Das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffes in atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas ist, wie in der letzten Vorlesung dargethan, Wasser. Um eine größere Menge von diesem auf diese Weise darzustellen, bringt man über die Flamme des aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelten und angezündeten Wasserstoffgases einen Glashelm, welcher oben mit kalt befeuchteter Leinwand bedeckt und mit einem Abflußrohr versehen ist, an welches ein kleiner Kolben gesetzt wird. Bei hinlänglich lang fortgesetztem Verbrennen des Wasserstoffgases wird sich der innere Theil des Helms mit verdichtetem Wasserdunst beschlagen, der später, wenn die Leinwand öfters in kaltes Wasser getaucht und wieder auf-

gelegt wird, in Tropfen abfließt, sich in der Biegung des Helms ansammelt und endlich durch das Ausflußrohr nach der Vorlage abläuft. Ganz dieselbe Flüssigkeit erhält man auch, wenn man unter einer hohen über einen Teller gestürzten Glocke, die in der Oeffnung zur Unterhaltung des Luftzuges mit zwei Glasröhren versehen ist, eine angezündete Weingeistlampe bringt und längere Zeit unter Abkühlung des oberen Theiles der Glocke durch feuchte Tücher fortbrennen läßt, wobei die entsauerstoffte Luft durch die kurze nach außen ragende Röhre entfernt und durch die längere nach innen ragende Röhre frische Luft zugeführt, das aus dem Wasserstoff des Weingeistes aber gebildete Wasser zum großen Theil an der inneren Wand der Glocke verdichtet wird, endlich in Tropfen abläuft und sich auf dem Teller ansammelt.

Vorkommen und Eigenschaften.

Dieses Wasser, wie es sich bei der Verbrennung des Wasserstoffes oder des Weingeistes bildet, unterscheidet sich in Nichts von dem, wie es sich auf unserer Erde in so ungeheurer Masse vorfindet, theils flüssig in den verschiedenen Gewässern, theils dampfförmig in der atmosphärischen Luft, theils fest als Eis an den Polen, auf höheren Bergen und in den feinen Federwolken; es ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack und wird bei niedriger Temperatur fest, bei höherer aber in den dampfförmigen Zustand übergeführt. Seine größte Dichtigkeit findet noch im flüssigen Zustand, nemlich bei 4,5°C *), statt, in welcher Eigenschaft sich das Wasser

---

Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

*) Die Wärme besitzt die Eigenschaft, alle Körper, wenn auch diese unter einander sehr verschieden sind, bei der Steigerung derselben sehr gleichmäßig auszudehnen. Wird an eine kleine leere Glaskugel mittels eines durchbohrten Korkes eine lange Glasröhre gesetzt, in welcher ein Tropfen Wasser befindlich ist, und dann die Kugel in die hohle Hand genommen, so wird fast augenblicklich der Wassertropfen nach der äußeren Oeffnung der Glasröhre getrieben, indem die von der Hand der Glaskugel mitgetheilte Wärme die eingeschlossene Luft ausdehnt; wird hingegen die Kugel durch Auftröpfeln von Wasser abgekühlt, so wird die eingeschlossene Luft dichter und der Tropfen nach der inneren Oeffnung der Glasröhre zurückgezogen. Wird die Glas-

von übrigen Körpern unterscheidet, indem es sich bei einer niedrigern Temperatur wieder ausdehnt. Man kann sich von

---

kugel mit Wasser oder Quecksilber so weit angefüllt, daß eine enge Röhre mittels eines durchbohrten Korkes noch aufgesetzt werden kann, ohne daß sie vollständig davon angefüllt wird, und dann die Kugel in heißes Wasser getaucht, so steigt die Flüssigkeitssäule in der Röhre durch die bewirkte Ausdehnung des Inhaltes der Kugel in die Höhe, fällt aber beim Eintauchen in kälteres Wasser. Eine Metallkugel, welche genau in einen Metallring paßt, so daß sie hindurch fallen kann, geht nicht mehr hindurch, wenn sie einige Zeit über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt worden ist; nach einiger Zeit, wenn sie dem Metallring Wärme mitgetheilt hat, wodurch sich dieser auch ausdehnt, fällt sie jedoch hindurch. Durch die einseitige Mittheilung einer höheren Temperatur an zwei sehr fest an einander haftenden Körpern können diese, indem sich nur der eine Körper ausdehnt, von einander getrennt werden, wie z. B. Glasstöpsel, die so fest in die Oeffnung eines Glasgefäßes eingewachsen sind, daß sie sich auf die gewöhnliche Weise nicht herausnehmen lassen, meist ganz locker werden, wenn man den Hals des Gefäßes entweder vorsichtig durch die Flamme einer Weingeistlampe oder auf die Weise erwärmt, daß man einen dicken Bindfaden um den Hals legt und so lange damit eine sägende Bewegung macht, bis durch die dabei entwickelte Wärme der Hals hinreichend ausgedehnt worden ist. Durch die bestimmten Raumveränderungen, welche die Körper bei der Einwirkung der Wärme erleiden, kann man in besonderen Apparaten, in den sog. Thermometern oder Wärmemessern, die Stärke oder Schwäche der Wärme messen. Um sehr kleine Unterschiede in der Wärme zu bestimmen, kann man sich der sog. Luftthermometer bedienen; diese sind die empfindlichsten, da die atmosphärische Luft, wie überhaupt jede andere Gasart, am meisten ausgedehnt wird, indem eine Menge Luft, welche bei dem Gefrierpunkt des Wassers 100 Raumtheile einnimmt, bis auf den Siedpunkt des Wassers erhitzt sich auf 137,5 Raumtheile ausdehnt. Die Benutzung des Wassers zu Thermometern ist unzulässig, indem es bei niedrigen Temperaturen fest und minder dicht, d. h. mehr ausgedehnt, in höheren Temperaturen aber leicht in Dampf verwandelt wird. Am besten eignet sich zur Bestimmung der verschiedenen Wärmegrade das Quecksilber, da dieses einerseits nur bei einer sehr niedrigen Temperatur fest und erst bei einer ziemlich hohen dampfförmig wird, anderseits aber seine Ausdehnung von dem Erstarrungspunkt bis nahe zum Siede- oder Verdampfungspunkt ganz gleichmäßig ist. Die Einrichtung der Quecksilberthermometer ist kurz folgende:

Thermometer.

Ausdehnung beim Festwerden.

dieser eigenthümlichen Eigenschaft des Wassers leicht überzeugen, wenn man einen Kolben so weit mit Wasser anfüllt, daß beim Einsetzen eines Korkes, in welchem ein Thermometer und eine offene Glasröhre befestigt ist, diese zum großen Theil

---

füreerst werden feine Glasröhren auf ihre gleichmäßige Weite (Calibrität) untersucht, indem man sie etwa 1 Zoll tief in Quecksilber taucht, nach dem Verschließen der oberen Oeffnung herausnimmt und nun die darin befindliche Quecksilbersäule von einem Orte zum anderen bewegt und dabei fortwährend ihre Länge mißt; verändert sich diese nicht, so ist die Röhre tauglich; es wird nun an diese eine erbsen- bis kirschengroße Kugel geblasen, diese erhitzt, während man die Oeffnung der Röhre in Quecksilber taucht und vollkommen erkalten läßt, wo dann statt der ausgetriebenen Luft eine entsprechende Menge Quecksilber eintritt; das Erhitzen der Kugel und Eintauchen der Röhrenöffnung in Quecksilber wird so oft wiederholt, bis die Kugel und etwa 4 bis 5 Zoll die Röhre mit Quecksilber angefüllt ist, worauf man die Kugel bis zum Sieden des Quecksilbers erhitzt und in diesem Zeitpunkt die Röhre etwa 1 Zoll oberhalb der Quecksilbersäule abschmilzt. Endlich ist noch die Eintheilung der Röhre zu vollführen, was auf die Weise geschieht, daß man die Kugel in schmelzenden Schnee taucht und den die Höhe der Quecksilbersäule anzeigenden Punkt, welcher zugleich auch der Gefrierpunkt des Wassers ist, auf der Scala, an welcher das Thermometer befestigt ist, oder auf der Glasröhre selbst, wenn diese hinreichend stark ist, mit 0° bezeichnet; dann wird die Kugel in reines Wasser getaucht, welches bei einem Luftdruck von 28 pariser Zollen Barometerstand zum Sieden gebracht worden und der dadurch bedingte Stand der Quecksilbersäule wiederum bezeichnet, der zwischen liegende Theil der Quecksilbersäule aber in gewisse Abschnitte eingetheilt, welche auch auf die unterhalb 0° und, sobald es erforderlich ist, auf die oberhalb des Siedpunktes liegende Röhre übergeführt werden. Die Eintheilungen sind verschieden: die bekanntesten sind die von Reaumur, wonach der zwischen 0° und dem Siedpunkt des Wassers liegende Theil in 80, und von Celsius, wonach dieser Theil in 100 Abschnitte eingetheilt wird und nach ersterem unterhalb 0° noch 32, nach letzterem 40, oberhalb des Siedpunktes aber nach ersterem noch 160, nach letzterem noch 200 Abschnitte angebracht werden. Abweichend hiervon hat Fahrenheit eine andere Eintheilung, die zur Vergleichung auf nachstehender Zeichnung mit angenommen ist.

mit Wasser angefüllt ist, und die Vorrichtung in ein Gefäß mit Eis oder Schnee stellt. Alsbald tritt ein Sinken der

---

	Reaumur.		Celsius.		Fahrenheit.	
	280—	—280°	350 —	—350°	—	—
	270—	—270	337,5—	—337,5	—	—
	260—	—260	325 —	—325	—	—
	250—	—250	312,5—	—312,5	—	—
	240—	—240	300 —	—300	—	—
	230—	—230	287,5—	—287,5	—	—
	220—	—220	275 —	—275	—	—
	210—	—210	262,5—	—262,5	—	—
	200—	—200	250 —	—250	—	—
	190—	—190	237,5—	—257,5	—	—
	180—	—180	225 —	—225	—	—
	170—	—170	212,5—	—212,5	—	—
	160—	—160	200 —	—200	—	—
	150—	—150	187,5—	—187,5	—	—
	140—	—140	175 —	—175	—	—
	130—	—130	162,5—	—162,5	—	—
	120—	—120	150 —	—150	—	—
	110—	—110	137,5—	—137,5	—	—
	100—	—100	125 —	—125	—	—
	90—	— 90	112,5—	—112,5	—	—
Wassersiedpunkt =	80—	— 80	100 —	—100	212 —	—212°
	70—	— 70	87,5—	— 87,5	190,5—	—190,5
	60—	— 60	75 —	— 75	167 —	—167
	50—	— 50	62,5—	— 62,5	144,5—	—144,5
	40—	— 40	50 —	— 50	122 —	—122
	30—	— 30	37,5—	— 37,5	99,5—	— 99,5
Sommerwärme =	20—	— 20	25 —	— 25	77 —	— 77
	10—	— 10	12,5—	— 12,5	54,5—	— 54,5
Eispunkt =	0—	— 0	0 —	— 0	32 —	— 32
	10—	— 10	12,5—	— 12,5	9,5—	— 9,5
	20—	— 20	25 —	— 25	13 — 0	0 — 13
Quecks.-Gefrierp. =	30— 32	32 — 30	37,5— 40	10 — 37,5	35,5— 40	10 — 35,5

Fahrenheit bestimmte nemlich seinen 0° nach der Temperaturerniedrigung, die durch eine kaltmachende Mischung hervorgerufen wurde. Zur Bestimmung derjenigen Temperatur=

Quecksilbersäule im Thermometer und ein Sinken der Wassersäule in der offenen Glasröhre ein; so bald aber die Quecksilbersäule 4,5 Celsius'sche Wärmegrade anzeigt, wird man einen Stillstand in dem Fallen der Wassersäule und (bei noch weiterem Fallen der Quecksilbersäule) ein Steigen derselben wahrnehmen und bei 0° dieselbe Höhe wieder erreicht finden, die sie bei + 8° inne hatte. Die größte Ausdehnung des Wassers findet aber bei seinem Uebergang in den festen Zustand statt; das Gefrieren, d. h. der Erstarrungspunkt des Wassers liegt bekanntlich bei 0° des Reaumur'schen und Celsius'schen oder bei + 32° des Fahrenheit'schen Thermometers und es dehnt sich hierbei so sehr aus, daß es im eingeschlossenen Zustand die stärksten Gefäße zersprengt. In Florenz wurde von den Akademikern die Beobachtung gemacht, daß das Wasser beim Gefrieren in einer kupfernen Kugel diese aus einander trieb, wozu unter anderen Umständen eine Kraft von 27700 Pfund erforderlich ist. Diese Kraft wird dadurch erklärlich, daß das Wasser sich beim Festwerden fast um $\frac{1}{10}$ ausdehnt und daß die Eigenschwere oder das specifische Gewicht des Wassers, von welchem ein rheinländ. Kubikzoll 288 Gran Nürnberger Medic. Gew. wiegt, zu dem des Eises wie 1000:916 verhält *). Diese anomale Eigenschaft des Was-

Kraftäußerung des erstarrenden Wassers.

---

grade, welche unter dem Gefrierpunkt des Quecksilbers liegen, bedient man sich der mit Weingeist gefüllten Thermometer, da diese Flüssigkeit bis jetzt noch nicht zum Gefrieren gebracht worden ist und sich selbst bei niedrigen Temperaturgraden gleichmäßig zusammenzieht. Für die Bestimmung einer sehr hohen Temperatur, wie sie bei den verschiedenen Arten des Glühens stattfindet, hat man besondere Instrumente, die Pyrometer, welche aus Thoncylindern oder Stäben von unschmelzbarem Metall bestehen; erstere, die Thoncylinder, ziehen sich mit der Steigerung der Temperatur immer mehr zusammen, indem die einzelnen Theile näher zusammentreten, die Metallstäbe dehnen sich aber aus. Nach der Größe der Zusammenziehung oder Ausdehnung wird der Hitzgrad bestimmt.

Specifisches Gewicht.

*) Die Eigenschwere oder das specifische Gewicht der Körper ist abhängig von der Dichtigkeit derselben und wird aus dem absoluten Gewicht gleich großer Raummengen verschiedener Kör-

sers und Eises muß man aber gewiß mit großer Bewunderung als eine der wichtigsten Naturerscheinungen betrachten,

---

per bestimmt. Als Einheit nimmt man für flüssige und feste Körper diejenige Dichte an, welche das Wasser bei 4,5° C. hat, für gasförmige Körper aber entweder die atmosphärische Luft oder das Wasserstoffgas. Bringt man auf der Wage Wasser und Quecksilber ins Gleichgewicht, so findet man, daß von ersterem eine weit größere Raummasse, die $13\frac{1}{2}$ fache, erforderlich ist, um jenes herzustellen, daß also in ungleichen Raumtheilen gleiche Massen Körper enthalten sind. Durch den Vergleich mit anderen flüssigen oder festen Körpern wird man finden, daß nur sehr wenige Körper mit dem Wasser bei gleich großen Raumverhältnissen ein gleiches oder nahe liegendes specifisches Gewicht haben, sondern diese entweder leichter oder schwerer als Wasser sind. Die Ermittlung dieser Eigenschwere ist ziemlich leicht, wenn die Körper von flüssiger Beschaffenheit sind; man braucht dann nur den Gewichtsinhalt eines mit Wasser gefüllten Gefäßes zu bestimmen und dann den zu prüfenden Körper in demselben Gefäß zu wiegen. Hat man in sog. Tausendgranfläschchen, d. h. ein mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehenes Glas, welches genau 1000 Gran Wasser bei dessen größter Dichtigkeit faßt, so drücken die Gewichtsmassen, die man für irgend eine Flüssigkeit zur Füllung dieses Fläschchens bedarf, genau das spec. Gewicht derselben aus, wie z. B. statt der 1000 Gran Wasser 793 Gran wasserfreier Weingeist, 872 Gran Terpentinöl, 929 Gran Mohnöl, 1030 Gran Milch, 1846 Gran Schwefelsäure u. s. w. erforderlich sind, so geben diese Zahlen durch 1000 dividirt das spec. Gewicht der Flüssigkeiten, wenn das des Wassers = 1 gesetzt wird. Hat man kein derartiges Fläschchen, so kann jedes andere Glas mit gut eingeschliffenem Stöpsel seine Stelle vertreten; man hat dann den Gewichtsinhalt desselben an Wasser und an der zu untersuchenden Flüssigkeit zu bestimmen und findet dann durch Vergleichungsrechnung das spec. Gewicht derselben; faßt z. B. das Glas 620 Gran Wasser und $491\frac{2}{3}$ Gran wasserfreien Weingeist, so ist $620 : 491,66 = 1 : 0,793$. Das spec. Gewicht der festen Körper wird auf dieselbe Weise d. h. aus der Differenz des Gewichtes des zu untersuchenden Körpers und einer gleich großen Raummenge Wasser bestimmt und man ermittelt diese Differenz auf die Weise, daß man auf der Wage fürerst den Gewichtsinhalt eines Glases an reinem Wasser bestimmt, dann einen oder mehrere feste Theile des zu prüfenden Körpers abwiegt, diesen dann in das Glas bringt, wo er sein gleich großes Volumen Wasser verdrängt, und nun den Gewichtsinhalt wiederum bestimmt; die Differenz zwischen dem jetzt gefundenen Gewicht und dem des ganzen Wassers und des Körpers wird dann nach

Ermittlung desselben.

Wichtigkeit des geringeren spec. Gewichtes des Eises.

denn ohne diese Ausnahme würden in den mittleren und nördlichen Erdzonen, wo während der Winterperiode die

---

obiger Weise berechnet und so das spec. Gewicht desselben gefunden. Hat z. B. das Glas 620 Gran Wasser gefaßt, der Körper im Freien 220 Gran und dann (denselben in das Wasser gebracht) der gesammte Inhalt 720 Gran gewogen, so sind demnach 120 Gran Wasser verdrängt worden und das spec. Gewicht des zu prüfenden Körpers ist 1,833.., denn 120 : 220 = 1 : 1,833. Bei diesen Bestimmungen hat man darauf zu sehen, daß, wenn die Temperatur nicht dahin zu bringen ist, bei welcher das Wasser die größte Dichtigkeit hat, dieses doch und der zu untersuchende Körper vor- und während des Versuches gleiche Temperatur haben und behalten, daß ferner vor dem Wiegen des Wassers und beim Einbringen des anderen Körpers, er mag für sich oder im Wasser zu wiegen sein, alle Luftbläschen aus dem Glas entfernt werden, was sich am besten durch Annäherung eines Drathes bewerkstelligen läßt, und daß endlich das Aeußere des Glases vollständig von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit wird; bei pulverförmigen Körpern müssen diese längere Zeit mit dem Wasser in Berührung gelassen und öfters umgerührt werden, ehe man die Wiegung unternimmt. Ist das spec. Gewicht eines größeren Körpers zu bestimmen, so befestigt man denselben durch einen feinen Faden an dem Häkchen einer Wagschale, bestimmt sein Gewicht in der Luft durch Auflegen des nöthigen Gewichtes auf der anderen Schale und setzt dann ein mit Wasser gefülltes Gefäß so unter, daß der Körper ohngefähr einen Zoll tief in das Wasser hängt, wodurch er anscheinend leichter wird, indem man zur Herstellung des Gleichgewichtes eine gewisse Gewichtsmasse herausnehmen muß, durch dessen Vergleichungsberechnung mit dem ursprünglichen Gewicht das spec. Gewicht des Körpers ermittelt wird. Wiegt z. B. ein Stück Platinblech in freier Luft genau 240 Gran, in Wasser aber nur 229,14 Gran, so nimmt es also denselben Raum ein wie 10,86 Gran Wasser und sein spec. Gewicht ist 22,091, denn 10,86 : 240 = 1 : 22,091. — Körper die in Wasser löslich sind; lassen sich auf diese Weise gar nicht und nach dem ersteren Verfahren (in dem Gläschen) nur ungenau auf ihr spec. Gewicht bestimmen. Man muß sie dann in einer Flüssigkeit, worin sie unlöslich sind, wiegen und aus dem bekannten spec. Gewicht derselben auf das Verhältniß zum Wasser bringen. Für eine große Anzahl von wässerigen Lösungen ist aus deren spec. Gewicht der Gehalt an aufgelöster Substanz erforscht worden, weßhalb man sie nur auf die oben angegebene Weise in Gläschen zu wiegen hat, um dann in den darüber bekannten Tabellen ihre Stärke ablesen zu können. Man hat jedoch auch für diese Flüssigkeiten besondere Dichtigkeitsmesser,

Temperatur sehr häufig unter den Erstarrungspunkt des Wassers fällt, alle Gewässer bis auf den Grund ausfrieren, wenn das Eis schwerer als das Wasser wäre, und zur Aufthauung solcher Eismassen wohl kaum die Sommerwärme hinreichend sein. Bei der stattfindenden Ausnahme bleibt das Eis auf der Oberfläche des Wassers schwimmen und bildet zuletzt daselbst eine zusammenhängende Decke, welche selbst das unterhalb befindliche Wasser gegen die übermäßige Einwirkung der Kälte schützt und seine Temperatur am Bo-

---

welche den Namen Senkwagen oder Aräometer haben und darauf basirt sind, daß an und für sich schwere Körper, wie Glas (oder auch Metalle) in gewissem Grade auf Flüssigkeiten schwimmen können, wenn sie in ihrem Volumen vergrößert werden. So schwimmen kleine pulverige Theile eines schweren Körpers auf Wasser durch die Anhängung von Luftblasen, wo dann der von dem Körper und der Luftblase erfüllte Raum nicht so viel Gewicht hat, als ein gleich großer Raum Wasser. Schiffe können vollständig von Eisen oder Kupfer gebaut werden, wenn man dieses so ausdehnt, daß das Gewicht des ganzen Schiffes sammt der Last weniger beträgt als das Wasser, welches es verdrängt. Die Aräometer sind Röhren von dünnem Glas, deren Volumen auch noch durch Ausblasen vergrößert werden kann; durch Bleischrot oder Quecksilber erhalten sie einen Schwerpunkt nach unten. Auch für besondere Flüssigkeiten, wie z. B. für wässerigen Weingeist, für Lösungen von Zucker, Alkalien (Laugenmesser) u. s. w. hat man besondere Senkwagen mit zum Theil willkührlichen Eintheilungen, die aber immer einem gewissen spec. Gewicht entsprechen. Bei der Benutzung dieser Senkwagen hat die jedesmalige Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit einen wesentlichen Einfluß, indem, wie bereits (S. 94. ff.) angeführt, alle Körper mit der Steigerung der Temperatur ausgedehnt werden und deßhalb solche Flüssigkeiten, deren absoluter Werth in der größeren Dichtigkeit liegt, einen geringeren Gehalt, solche aber, deren Werth in der geringeren Dichtigkeit liegt, einen größeren Gehalt angeben, wenn sie bei einem höheren Grad geprüft werden, als die für solche Instrumente Normalgrad (= 12,5 R. oder 15° C.) ist. Die Flüssigkeit muß eine gleiche oder sehr nahe liegende Temperatur haben und deßhalb mit dem Thermometer geprüft werden; auch hat man Senkwagen, namentlich Weingeistwagen, in welchen innerhalb des weiteren hohlen Raumes ein Thermometer angebracht ist.

Aräometer.

Ueber die Bestimmung des spec. Gewichtes der Gasarten vergl. man unter atmosphärischer Luft.

den immer bei ohngefähr 4° erhält und so für das Leben der Fische tauglich bleibt. Außerdem aber hat die geringere Dichtigkeit des Eises noch eine andere sehr wohlthätige Erscheinung zur Folge, indem es die Ursache ist, daß im Herbst mit Feuchtigkeit getränkte Steine bei eintretender Kälte zersprengt, in erdartige Körper verwandelt und zur Erhaltung einer später darauf stattfindenden Vegetation tauglich gemacht werden. Unter gewissen Umständen kann aber das Wasser eine unter 0° liegende Temperatur vertragen, ohne zu erstarren; dieses findet besonders dann statt, wenn es ruhig in einem Gefäß mit glatter Fläche befindlich ist; wird es aber in einem so weit abgekühlten Zustande nur bewegt oder mit einem rauhen Körper in Berührung gebracht, so findet augenblicklich die Eisbildung statt, indem das Wasser erst zu blättrigen Krystallen und dann zu einer festen Masse erstarrt, eine Erscheinung, die Jeder gewiß häufig bei mit Wasser gefüllten und in kalten Zimmern stehenden Wasch- und Trinkgeschirren beobachtet haben wird. Sie ist dadurch bedingt, daß die Krystallbildung, worin die Erstarrung des Wassers einzig und allein besteht, nur schwierig in der Ruhe oder in glatten Gefäßen, leicht aber im bewegten Zustand oder in Berührung mit rauhen Körpern stattfindet; die Krystalle des Eises bestehen in Blättchen oder in sechsseitigen Säulen oder, wie beim Schnee, der auch nur aus erstarrtem Wasser besteht, stellen sternförmige Gruppirungen dar.

Schmelzen des Eises;

Durch den Einfluß einer höheren Temperatur wird das erstarrte Wasser wieder flüssig, wozu aber eine größere Menge Wärme erforderlich ist, als vorauszusetzen wäre, indem eine gewisse Portion derselben sich mit Wasser verbindet, ohne durch das Thermometer wahrnehmbar zu sein. Von diesem eigenthümlichen Verhalten kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man in zwei Schalen gleich viel Eis und Wasser, jedes von der Temperatur 0° bringt und dieselben gleichzeitig einer gleichen Wärme auf einem Stubenofen so lange aussetzt, bis der letzte Antheil des Eises geschmolzen ist; untersucht man dann die beiden Flüssigkeiten durch das Thermometer, so

hierzu erforderliche oder sogenannte latente Wärme.

wird man die Temperatur des flüssig gewesenen Wassers auf 75°, die des geschmolzenen Eises aber nur auf 0° finden; bringt man zu dem bis auf 75° erwärmten Wasser eine gleiche Gewichtsmenge Eis von 0°, so hat man wieder dieselbe Erscheinung, da nach dem Schmelzen des Eises der Thermometer nicht etwa $\frac{75+0}{2} = 37{,}5$, sondern nur 0° anzeigt; in beiden Fällen ist also eine gleich große Menge Wärme von dem Eis aufgenommen worden, um in den flüssigen Zustand mit derselben Temperatur übergeführt zu werden. Diese Wärme ist jedoch keineswegs vernichtet, sondern nur an das Wasser gebunden, denn sie kann unter gewissen Bedingungen, welche später dargelegt werden, gleich einer chemischen Verbindung zweier Körper wieder abgeschieden und durch das Thermometer wieder wahrnehmbar gemacht werden. Man nennt diese gebundene Wärme die **latente Wärme** und man hat diese Eigenthümlichkeit beim Erhitzen größerer Massen von Wasser zu berücksichtigen, um nicht durch Anwendung von Eis oder Schnee eine Verschwendung an Heizmaterial zu veranlassen. Sie giebt uns zu gleicher Zeit Aufschluß, weßhalb in wärmeren Tagen das Eis nur langsam schmilzt, da das dabei sich bildende Wasser in Berührung mit dem Eis immer die Temperatur 0° hat und deßhalb nicht zugleich als Schmelzungsmittel dient.

Temperaturerniedrigung beim Lösen der Salze in Wasser.

Verschiedene Salze haben die Eigenschaft, bei ihrer Lösung in Wasser eine gewisse Menge Wärme zu binden und so in einem anderen Theil Wasser eine so bedeutende Temperaturerniedrigung hervorzurufen, daß dieser fest wird oder gefriert; am meisten wird jedoch die Temperatur erniedrigt, d. h. Wärme gebunden, wenn man Eis oder Schnee mit der Hälfte Kochsalz oder der anderthalbfachen Menge krystallisirtem Chlorcalcium vermischt. Solche Gemenge werden **Eismischungen** oder **kaltmachende Mischungen** genannt und im Sommer zur Abkühlung der Getränke benutzt. Da jedoch nicht immer Eis oder Schnee zu haben ist, so werden andere Mischungen für den erwähnten Zweck benutzt; solche Mischungen sind 5 Th. Salpeter und 5 Th. Salmiak

Eismischungen.

mit 16 Th. Wasser oder 11 Th. Salmiak, 10 Th. Salpeter und 16 Th. Glaubersalz mit 32 Th. Wasser oder 50 Th. Salpeter, 57 Th. Chlorcalcium und 32 Th. Salmiak mit 20 Th. Wasser. Bringt man eine dieser Mischungen mit der angegebenen Menge Wasser in ein Gefäß, dessen Substanz die Wärme schlecht leitet oder das mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben ist, und setzt dann das die abzukühlende Flüssigkeit enthaltende Gefäß hinein, so wird diese entweder fest oder, wenn sie nicht die Eigenschaft des Festwerdens besitzt oder die kaltmachende Mischung in unzureichender Menge vorhanden ist, so weit abgekühlt, daß sie an heißen Tagen als erfrischendes Getränk benutzt werden kann. Nach der Lösung der Salze wird die gebildete Lauge durch die umgebende Lufttemperatur wieder wärmer und also wirkungslos; man dampft sie auf einem Teller oder anderen passenden Gefäß an der Luft oder in künstlicher Wärme ein und benutzt den Salzrückstand wiederum als kaltmachende Mischung.

Einwirkung der Wärme auf Wasser.

Erhitzt man das Wasser längere Zeit in einem passenden Gefäße z. B. in einem Glaskolben, so bemerkt man nach kurzer Zeit besonders an der Wand, das Auftreten von Luftbläschen, die größer werden und dann nach oben steigen; sie bestehen aus atmosphärischer Luft, welche das Wasser immer enthält; bei noch stärkerer Erhitzung bemerkt man an dem heißesten Theil des Gefäßes größere Bläschen, welche zwar ebenfalls in die Höhe steigen, aber dabei kleiner werden und anfangs gänzlich verschwinden; diese bestehen aus in Dampf verwandeltem Wasser, welcher in dem oberen Theil wieder abgekühlt und verdichtet wird und dabei ein eigenthümliches Geräusch verursacht, welches man das Singen des Wassers nennt. Endlich steigen auch diese Bläschen vollständig in die Höhe, überziehen sich an der Oberfläche auf einige Augenblicke mit einer Wasserhülle, die alsbald zerplatzt, und bilden so diejenige Erscheinung, welche man das Sieden oder Kochen des Wassers nennt und unter gewöhnlichen Umständen bei + 80° R. oder 100° C stattfindet. Der über dem Wasser befindliche Raum erfüllt sich mit luftförmigem Wasser, welches fürerst die atmosphärische

Sieden des Wassers.

Dampfbildung.

Luft verdrängt und farblos durchsichtig, deßhalb, wie die Luft selbst, nicht wahrnehmbar ist, aber durch Berührung mit kälterer Luft zu kleinen hohlen Tropfen verdichtet, weßhalb der Wasserdampf beim Austreten aus dem Gefäß wieder sichtbar wird. Bei lang anhaltender Einwirkung der Wärme verwandelt sich das Wasser nach und nach vollständig in Dampf und verschwindet (bis auf seine feuerbeständigen Beimengungen) gänzlich. Hierbei findet aber dieselbe Erscheinung statt, die man beim Schmelzen des Eises (S. 102 f.) beobachtet; es wird nemlich, es mag die einwirkende Hitze noch so stark und andauernd sein, weder das Wasser noch der darüber befindliche Dampf nicht höher erhitzt, als bis auf 100° C., wovon man sich leicht durch das Thermometer überzeugen kann. Läßt man aber den Wasserdampf in kaltes Wasser treten, so wird man finden, daß er eine weit größere Menge Wasser bis zum Sieden erhitzt, als sein eigenes Gewicht beträgt und er hiernach eine Quantität Wärme verschluckt hat, die nicht durch das Thermometer wahrnehmbar, also latent ist. Diese Erscheinung kann man am besten in einem Apparat wahrnehmen, welcher aus einer zweischenklig gebogenen und in der Mitte mit einer weiteren Röhre umgebenen Glasröhre besteht, an deren einem Schenkel ein Kolben mit Wasser luftdicht befestigt ist, während der andere Schenkel in ein mit Wasser versehenes Gefäß mündet; wird das in dem Kolben befindliche Wasser durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, so entweicht fürerst die in der Vorrichtung enthaltene atmosphärische Luft durch das vorgeschlagene Wasser, später aber Wasserdampf, welcher durch die Umhüllung der engeren mit der weiteren Röhre durch die zwischen liegende Luft (als schlechten Wärmeleiter) gegen die Verdichtung geschützt in das kalte Wasser strömt und dieses so weit erhitzt, daß es selbst zum Sieden kommt. Hat man zuvor die Gewichtsmenge des in dem Kolben befindlichen Wassers ermittelt, so wird man bei der Erscheinung des Siedens in dem vorgeschlagenen Wasser finden, daß diese in dem Moment eintritt, wo die Gewichtsmenge des Wassers in dem Kolben sich zu dem vorgeschlagenen wie 1 : 5 verhält, daß also 1 Theil in Dampf verwandeltes Wasser 5 Theile kaltes Wasser bis zum Sieden

Latente Wärme des Wasserdampfes.

erhitzen und demnach 1 Theil Wasserdampf von 100° so viel latente Wärme enthält, daß davon 5 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur bis zum Siedpunkt erhitzt werden können.

Dampfkochung und Heizung.

Diese latente Wärme macht den Wasserdampf sehr geeignet, andere Körper bis auf 100° zu erhitzen und sie für irgend einen Gebrauch vorzubereiten; man benutzt deßhalb den Wasserdampf nicht allein zur Erwärmung eingeschlossener Räume, sondern auch um vegetabilische oder animalische Substanzen auszukochen oder gar zu machen, wobei der Nebenvortheil erzielt wird, daß die Substanz niemals anbrennt. Man verwendet zur Dampfbildung kupferne oder eiserne Gefäße und leitet den Dampf durch gleiche Röhren, welche mit schlechten Wärmeleitern — wie Tuch, Stroh u. s. w. — umwickelt sind, entweder als solchen selbst in die zu erhitzende Mischung oder weiter durch Metallröhren, um nur durch seine latente Wärme zu erhitzen und das verdichtete Wasser zu beseitigen.

Dampfbad.

Auch wird sehr häufig der Wasserdampf ohne weitere Vorrichtung zur Erhitzung anderer Substanzen benutzt, indem man auf das Gefäß, in welchem das Wasser zum Sieden gebracht wird, andere Gefäße mit der zu erhitzenden Substanz so aufsetzt, daß so wenig wie möglich Dampf entweichen kann.

Veränderlichkeit des Siedpunktes.

Die Erscheinung des Siedens des Wassers findet, wie bereits erwähnt, unter gewöhnlichen Umständen bei 100° C. statt; diese Umstände sind ein Luftdruck, welcher am Barometer durch 28 par. Zoll oder diesem nahe Höhe der Quecksilbersäule angezeigt wird und eine ziemliche, wenn auch nicht absolute Reinheit des Wassers. Zeigt das Barometer einen schwächeren Luftdruck an, so siedet auch das Wasser bei einer niedrigeren Temperatur und es findet die Erscheinung des Siedens um so eher statt, je schwächer der Luftdruck ist, so daß sie, wenn dieser gänzlich aufgehoben wird, bei jeder Temperatur stattfindet, wenn der über dem Wasser befindliche Raum nur um weniges kühler ist, als dieses selbst. Bringt man in einer mit einer langen weiten Röhre versehenen Glaskugel Wasser so lange ins Sieden, bis der Dampf kochend heiß aus der Mündung tritt, wo dann alle atmo-

sphärische Luft verdrängt worden ist, und verschließt dann noch während des Siedens die Oeffnung mit einem bereit gehaltenen gut passenden Kork, so hat man den Luftdruck auf das eingeschlossene Wasser gänzlich aufgehoben. Läßt man die Vorrichtung abkühlen und betröpfelt während dessen den leeren Theil derselben mit Wasser, so hat man in dem eingeschlossenen Wasser fortwährend die Erscheinung des Siedens, bis dieses und der leere Theil gleiche Temperatur haben, wo jene aufhört; sie tritt aber alsbald wieder ein, wenn man den mit Wasser angefüllten Theil der Vorrichtung nur in die hohle Hand nimmt, wodurch er etwas mehr erwärmt wird, als der andere Theil. Der Luftdruck kann auch durch besondere Vorrichtungen — durch Luftpumpen — aufgehoben werden, wo dann das unter der Glocke befindliche Wasser so rasch zum Verdunsten gebracht werden kann und die Bildung des Wasserdampfes mit einer so bedeutenden Temperaturerniedrigung des anderen Theiles Wasser verbunden ist, daß dieses sich in Eis verwandelt. Wird der gebildete Wasserdampf immerwährend weggeführt, so können wässerige Lösungen bei niedriger Temperatur verdunstet und so aufgelöste Stoffe gegen die Umänderungen geschützt werden, denen sie in höherer Temperatur (und bei gleichzeitiger Einwirkung der Luft) ausgesetzt sind; so wird in den Zuckerfabriken durch Verdunsten des Rübensaftes im luftleeren Raum eine größere Ausbeute an krystallisirbarem Zucker erhalten, wie bei dem gewöhnlichen Verdampfen. An hochgelegenen Orten, wo ein schwächerer Luftdruck stattfindet, siedet deßhalb auch das Wasser bei einer niedrigeren Temperatur, als in den tief gelegenen Gegenden, und es kann dieser Siedepunkt so niedrig sein, daß er nicht mehr hinreichend ist, Speisen gar zu kochen. Wird hingegen das Wasser unter einem starken Luftdruck z. B. in einem verschlossenen Raum erhitzt, wo weder die atmosphärische Luft noch der gebildete Wasserdampf entweichen kann, so tritt auch die Erscheinung des Siedens erst bei einer höheren Temperatur ein; so ist der sog. Papinianische Topf eine Vorrichtung, um Wasser auf eine höhere Temperatur zu erhitzen. Auch ein Zusatz verschiedener in Wasser löslicher Substanzen, namentlich Kochsalz, Chlor-

calcium u. s. w. erhöhen dessen Siedpunkt und zwar um so mehr, je mehr von diesen Körpern aufgelöst ist; man benutzt diese Lösungen, um Körper bis auf einen gewissen Grad über den Siedpunkt des Wassers zu erhitzen oder, jedoch nur das Kochsalz, um an hoch gelegenen Orten den Siedpunkt des Wassers so weit zu erhöhen, daß die Speisen gar gekocht werden können. Eine ganz eigenthümliche Erscheinung zeigt das Wasser noch auf glühenden Metallflächen; es verdunstet daselbst nur langsam, ohne zu sieden, und zeigt dabei eine ungemein stark lichtbrechende Kraft, so daß es brillandglänzend wird. Im Kleinen kann man diese Erscheinung, welche der Leidenfrost'sche Versuch genannt wird, sehr leicht auf die Weise auftreten lassen, daß man einen kleinen Platinlöffel über der Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt und dann einige Tropfen Wasser darauf fallen läßt, welches alsbald in eine übereinanderkreuzende Bewegung kommt, ohne jedoch zu sieden, und gleichsam auf der Metallfläche nur zu schweben scheint; diese Erscheinung findet so lange statt als das Metall glühend ist; bei der Abkühlung hingegen tritt ein Punkt ein, wo das Sieden so plötzlich stattfindet, daß die ganze Wassermasse unter schwacher Explosion weggeschleudert wird.

Leidenfrost'scher Versuch.

An freier, besonders aber an bewegter Luft verdampft das Wasser bei jeder Temperatur und selbst Eis von — 10° zeigt diese Erscheinung, die um so stärker, je höher die Temperatur und je bewegter die Luft ist, indem dann die über dem Wasser befindliche Dampfschicht immer weggeführt und durch eine neue ersetzt wird. Hierdurch wird es erklärlich, weßhalb im Sommer große Massen von Wasser oder im Winter größere einzelne Eisstücke, ohne aufzuthauen, nach und nach verschwinden, weßhalb sehr schwache Salzlaugen auf den Gradirwerken der Salinen verstärkt, d. h. durch Wasserverdunstung reicher an Salz werden. Diese Verdunstung des Wassers ist die Ursache der Nebel-, Thau-, Wolken- und Schneebildung; denn wenn die Luft bei einer gewissen Temperatur nach und nach mit Wasserdampf gesättigt ist, so bilden sich bei irgend einer Veranlassung, wo-

Freiwillige Verdampfung.

Nebelbildung.

durch die Temperatur erniedrigt wird, sog. Dunstbläschen, welche aus Luftkugeln bestehen, die mit einer Wasserhülle umgeben sind und große Massen vereinigt den Nebel darstellen; ist die nächste Umgebung oder die Oberfläche der Erde kälter als derjenige Theil der Luft, in welcher der Nebel enthalten ist, so schlägt sich dieser nieder entweder als Thau oder, bei sehr niedriger Temperatur der Erdoberfläche als Reif; ist hingegen die Erdoberfläche wärmer, so steigt der Nebel in die Höhe, wo er sich mehr verdichtet und zu Wolken vereinigt. Ist die Luft sehr mit Feuchtigkeit geschwängert und die Luft in der Wolkenschicht stark abgekühlt, so vereinigen sich die einzelnen Dunstbläschen zu Tropfen, welche als Regen herabfallen. Werden hingegen die Dunstbläschen langsam, aber sehr stark abgekühlt, so vereinigen sie sich zu Schneeflocken; bei sehr rascher und starker Abkühlung aber verwandeln sich die Dunstbläschen zu Eiskugeln, welche als sog. Hagel niederfallen und während des Herunterfallens noch vergrößert werden, indem sich an ihnen der in den unteren Luftschichten enthaltene Wasserdampf niederschlägt und selbst durch vermöge des raschen Fallens beschleunigte Verdunstung und dadurch bedingte Wärmeentziehung in Eis verwandelt, woraus das oft bedeutende Gewicht einzelner Hagelkörner erklärlich wird. Gelangt der Wasserdunst in sehr hohe Luftregionen, wo die Temperatur immer unter dem Gefrierpunkt des Wassers ist, so erstarrt er zu feinen Nadeln, die in der Luft schwebend erhalten werden und in großen Massen vereinigt die sog. Federwölkchen bilden.

Thau- und Reifbildung.

Wolkenbildung.

Regenbildung.

Schneebildung.

Hagelbildung.

Die Eigenschaft des Wassers, in der Wärme in Dampf verwandelt und die des Dampfes, durch starke Abkühlung wieder in Tropfen übergeführt zu werden, benutzt man zur Reinigung des Wassers von solchen Stoffen, die erst in höherer Temperatur oder auch gar nicht verflüchtigt werden. Man nennt diese Operation, da das Wasser nach der Abkühlung in schicklichen Gefäßen gewöhnlich in Tropfen abfällt, die Destillation, von destillare, abtröpfeln, und wendet sie zur Reinigung oder Scheidung aller flüchtigen, d. h. ohne Zersetzung verdampfbaren Flüssigkeiten an. Die einfachste

Destillation.

Vorrichtung zum Destilliren besteht in einer Retorte und Vorlage, erstere zur Erhitzung des Wassers oder jeder anderen flüchtigen Flüssigkeit, letztere zur Aufnahme der theils in dem Hals der Retorte, theils durch Umschlagen mit kalten nassen Tüchern wieder gebildeten Tropfen. In sehr vielen Fällen kann und muß man sich zum Destilliren Gefäße von Metall, namentlich von Kupfer oder Zinn (auch von Blei, Silber oder Platin) und zur Abkühlung der Dämpfe besonderer Vorrichtungen bedienen, welche auf die mannichfaltigste Weise zusammengesetzt sind und Destillirapparate genannt werden.

Dampfkraft. Das Wasser nimmt bei seiner Umwandlung in Dampf nahe das 1700fache seines ursprünglichen Raumes ein und es ist deßhalb natürlich, daß bei seiner Erhitzung in Gefäßen auf diese große Ausdehnung Rücksicht genommen werden muß, wenn keine Zersprengungen veranlaßt werden sollen. Wenn man Wasser in einer Kugel, an welcher eine möglichst calibrische, d. h. überall gleichweite Röhre angeschmolzen ist, bis zum Sieden erhitzt, so daß der Dampf kochend heiß aus der Oeffnung strömt, und dann einen Stab in die Oeffnung setzt, welcher unten mit einem breiten Streifen geöltem Flachs so dicht umwickelt ist, daß er genau das Lichte der Röhre schließt, so wird sich beim Erkalten der Vorrichtung dieser Stempel bis auf die Oberfläche des Wassers niederdrücken, indem der Dampf wieder zu Wasser verdichtet und dadurch ein luftleerer Raum gebildet wird, der zufolge des äußeren Luftdruckes durch Niedergehen des Stempels beseitigt wird. Erhitzt man dann die Kugel, so hebt sich der Stempel wieder und kann sogar herausgetrieben werden; durch raschen Wechsel der Abkühlung und Erhitzung kann ein rasches Fallen und Steigen des Stempels und dadurch eine bewegende Kraft hervorgerufen werden, die wir in den Dampfmaschinen, welche einzig auf dieser Eigenschaft des Wassers begründet sind, bewundern müssen, da sie alle anderen bewegenden Kräfte übertrifft und uns nicht allein die Mittel gewährt, die verschiedenartigten Fabrikate billiger darzustellen, sondern auch uns selbst mit der größten Schnelligkeit nach anderen Punkten zu versetzen. Eine weitere Beschreibung der

Dampfmaschinen muß man in physikalischen Werken nachsehen.

Chemische Eigenschaften des Wassers.

Das Wasser ist ein ganz neutraler Körper, hat aber doch zu mehreren chemischen Verbindungen, namentlich zu den Säuren und Basen, eine große Verwandtschaft, daß mehrere seiner Verbindungen einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, ohne wieder zu zerfallen. In der Regel ist die Bildung dieser Wasserverbindungen, welche Hydrate genannt werden, mit der Entwicklung von Wärme verbunden, da das Wasser in den festen Zustand übergeht und deßhalb seine latente Wärme, d. h. diejenige Wärme abgiebt, welche erforderlich ist, es aus dem festen in den flüssigen Zustand überzuführen. Ein bekanntes Beispiel hierfür findet man in dem Löschen des Kalkes; wenn man 1 Pfund reinen gebrannten Kalk mit $\frac{1}{2}$ Pfund Wasser besprengt, so wird man alsbald ein Aufblähen des ersteren, das Freiwerden von Wärme und dadurch bedingte Entwicklung von Wasserdämpfen, zuletzt aber das Zerfallen des Kalkes zu einem weißen Pulver wahrnehmen. Bringt man dieses Pulver auf die Wage, so wird man finden, daß es über 10 Loth am Gewicht zugenommen hat; die Gewichtszunahme ist aber nur durch das aufgenommene Wasser bedingt worden und dieses selbst muß, da die Verbindung ein staubiger Körper ist, im festen Zustand darin enthalten sein; seine vorher gebundene Wärme war aber hinreichend, beim Freiwerden den Ueberschuß an Wasser zur Verdampfung zu bringen. Diese Verbindung des Kalkes mit Wasser kann einer ziemlich hohen Hitze ausgesetzt werden, ohne daß sie etwas an Gewicht, d. h. Wasser verliert. Eine ähnliche Wasserverbindung ist die bekannte Schwefelsäure, von der wir zwei Arten haben, die nicht rauchende und die rauchende. Bringt man eine Quantität der letzteren in einer Retorte in gelinde Erhitzung, legt eine innen vollkommen trockne Vorlage an und erhält diese durch Auflegen kalter nasser Tücher kühl, so wird sich in derselben ein weißer federartiger Körper verdichten, welcher die wasserfreie Schwefelsäure ist. Bringt man diese mit Wasser in Berührung, so wird durch die starke Wärmeentwicklung plötzlich eine so große Dampfbildung verursacht, daß gewöhnlich die Masse umher-

Hydrate.

geschleudert wird. Hat man die Mischung vorsichtig unternommen, so erhält man bei überschüssigem Wasser eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation in der Retorte mit Vorlage anfangs reines, später etwas saures Wasser giebt und endlich als Ganzes übergeht, eine Flüssigkeit darstellend, die sich nun ganz wie die nicht rauchende oder diejenige Schwefelsäure verhält, welche bei Erhitzung der rauchenden bis zur Entfernung der wasserfreien zurück bleibt und durch Destillation nicht weiter zersetzt werden kann. Bringt man nun die ganze obige Menge (= 42,3 Loth) des mit Wasser behandelten Kalkes mit 56 Loth der nicht rauchenden Schwefelsäure, die jedoch zuvor mit Wasser verdünnt worden, um die Reaction minder energisch zu machen, zusammen und erhitzt dann das Ganze in einer Porcellanschale über gelindem Feuer unter fortwährendem Umrühren, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, sondern ein trocknes staubiges Pulver zurückbleibt, welches die Verbindung des Kalkes mit Schwefelsäure ist, so wird man nicht $42{,}3 + 56 = 98{,}3$, sondern nur 77,7 Loth dem Gewicht nach erhalten, also nicht allein die von dem Kalk aufgenommenen 10,3 Loth, sondern auch 10,3 Loth Wasser aus der Schwefelsäure abgeschieden worden sind. Das Wasser, welches nun in dem weißen Kalkpulver oder in der flüssigen Schwefelsäure enthalten ist, wird das Hydratwasser genannt und kann demnach bald die Rolle einer Säure, bald die einer Basis übernehmen; es bedingt bei den basischen Oxyden, namentlich aber bei den Oxyden der schweren Metalle eine besondere Färbung derselben, so daß z. B. Eisenoxydulhydrat weiß, das wasserfreie Oxydul aber schwarz, das Kupferoxydhydrat blau, das wasserfreie Oxyd schwarz, das Bleioxydhydrat weiß, das wasserfreie Oxyd gelb ist; jedoch halten die Oxyde der schweren Metalle meist ihr Hydratwasser nur so schwach gebunden, daß sie es in gelinder Hitze abgeben; so erhält man beim Vermischen einer wässerigen Kupfervitriollösung mit Seifensiederlauge den schönen blauen Niederschlag des Kupferoxydhydrates; erhitzt man aber diesen Niederschlag noch mit der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, bis zum Sieden, also bis 100° oder wenig darüber, so tritt das Wasser aus der Verbindung und der Niederschlag wird in schwarzes Kupferoxyd verwandelt.

Hydratwasser.

Krystallwasser.

Das Wasser kann auch noch mit verschiedenen anderen Körpern, namentlich mit den Salzen, losere Verbindungen bilden, die jedoch noch immer chemische sind, da sie nicht allein unter bestimmten Bedingungen in bestimmten Verhältnissen stattfinden, sondern auch gewöhnlich die Form und häufig auch die Farbe solcher Verbindungen bedingen. Man nennt dieses Wasser in Beziehung auf seine die Form bedingende Eigenschaft das **Krystallwasser** und die Verbindungen **krystallwasserhaltige Körper**. So ist die krystallisirte Soda eine Verbindung von kohlensaurem Natron mit Krystallwasser; die Verhältnisse des letzteren sind nach den Bedingungen, unter denen die Krystallisation stattfindet, verschieden; läßt man das kohlensaure Natron in der wässerigen Lösung unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. durch rasches Eindampfen und Abkühlen der Lösung krystallisiren, so erhält man schiefe rhombische Säulen, welche 63 % Krystallwasser enthalten; läßt man hingegen die sehr concentrirte Lösung nur langsam abkühlen, so erhält man rectanguläre Säulen mit nahe 58 % Krystallwasser, und bringt man die ersteren Krystalle durch gelindes Erhitzen zum Schmelzen, so bilden sich beim langsamen Abkühlen vierseitige Tafeln nur mit 14,5 % Krystallwasser. Da mehrere Salze diese Verschiedenheit in der Aufnahme von Krystallwasser zeigen, so müssen bei deren Darstellung im krystallisirten Zustand immer dieselben Bedingungen gegeben werden, um sie stets mit einem gleichen Wassergehalt zu erhalten und sich, sobald sie für den Handel bestimmt sind, gegen Nachtheile zu schützen. Die meisten in Verbindung mit Wasser krystallisirten Salze verlieren dieses aber schon an trockner Luft, weßhalb solche an kalten, etwas feuchten Orten aufbewahrt werden müssen, oder beim Erhitzen bis auf 100°, wobei sie zu einem Pulver zerfallen und meist farblos, einige aber auch nur in der Farbe modificirt werden. So ist der schöne blaue, in sechsseitigen Säulen krystallisirte Kupfervitriol eine Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Wasser; erhitzt man ihn in einer Schale über kochendem Wasser, so wird er nach und nach von außen nach innen matt, dann weiß und zerfällt endlich gänzlich zu einem weißen Pulver; bringt man dieses mit

wenig Wasser in Berührung, so wird es wieder blau und löst sich in mehr Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche beim Krystallisiren wiederum die schönen lasurblauen sechsseitigen Säulen giebt. Solche krystallwasserhaltige Salze, welche schon an trockner Luft ihre Form verlieren, heißen **verwitternde Salze.**

Lösende Kraft des Wassers.

Eine der merkwürdigsten und nützlichsten Eigenschaften des Wassers ist die, eine große Zahl von Körpern aufzulösen oder in den flüssigen Zustand überzuführen, ohne die chemischen Eigenschaften derselben umzuändern, indem nach der Entfernung des Wassers durch Verdunsten der aufgelöste Körper unverändert wieder erhalten wird. Durch das Verhalten der Körper gegen das Wasser werden jene im Allgemeinen auch eingetheilt in unlösliche und lösliche, letztere aber nach dem Grad ihrer Löslichkeit in leicht- und schwer-lösliche Körper. Diese verschiedene Löslichkeit macht das Wasser zu einem der wichtigsten und unentbehrlichsten Scheidungsmittel, indem Gemenge verschiedener Körper, von denen der eine oder mehrere gar nicht, andere nur schwierig, andere hingegen leicht löslich sind, durch Wasser geschieden, letztere zuerst, die schwer löslichen aber zuletzt von dem Wasser gelöst werden und die unlöslichen hinterbleiben. Um die vollständige Trennung der löslichen von den unlöslichen Körpern zu bewirken, ist zwar für die meisten technischen Zwecke schon ein oft wiederholtes Uebergießen mit frischem und Abgießen des geschwängerten und geklärten Wassers hinreichend, aber es wird hierdurch erst nach sehr oft wiederholtem Uebergießen mit Wasser der lösliche Körper vollständig getrennt. Um mit weniger Aufwand von Zeit und Wasser dieselbe Trennung zu bewerkstelligen, wird das mit Wasser angerührte Gemenge auf einen Körper gebracht, der nur die Lösung aufnimmt und durchgehen läßt, den unlöslichen Theil aber zurückhält. Solche poröse und hierzu sich eignenden Körper sind Tücher von Wolle oder Leinwand, welche über einen hölzernen Rahmen gespannt werden, oder ungeleimtes Papier, welches auf eine passende Weise zusammengelegt in einen Trichter gesetzt wird, für manche Zwecke auch Asbest, Bimstein, Glaspulver,

(Randnotizen: Scheidung verschiedener Körper durch Wasser. — Filtriren.)

Schwamm u. s. w. Ist durch einen dieser Gegenstände die Lösung gedrungen, so daß der unlösliche Körper als ein Schlamm zurückgeblieben ist, so wird auf letzteren reines Wasser gegossen, welches vermöge seines Druckes die in jenem noch befindliche Lösung nach unten verdrängt, ohne sich damit zu vermischen, und auf die noch vorhandenen löslichen Theile lösend wirkt, die Lösung aber immerfort durch nachdrückendes Wasser verdrängt wird, auf welche Weise die Entfernung der löslichen Theile weit rascher und vollständig stattfindet. Man nennt diese Operation das Aussüßen, Auswaschen oder auch Filtriren und wendet sie theils zur Benutzung der löslichen, theils zu der der unlöslichen, mitunter aber auch zu der der unlöslichen und löslichen Theile zu gleicher Zeit an; nicht allein Wasser, sondern auch andere Flüssigkeiten werden entweder als alleinige oder als hinter einander folgende Lösungsmittel angewendet und dadurch die Scheidung noch weiter ausgedehnt.

Vermehrung der Löslichkeit bei Temperaturerhöhung.

In der Regel wird die Löslichkeit der Körper in Wasser (oder in einer anderen Flüssigkeit) durch den Einfluß der Wärme gesteigert; bleibt nemlich ein solcher Körper in der Flüssigkeit unverändert, so ist die Lösung bei der stattfindenden Temperatur gesättigt, äußert aber bei Erhöhung derselben noch weitere lösende Kraft auf den eingetragenen Körper. Bringt man in 2 Loth Wasser von gewöhnlicher Temperatur nach und nach Salpeterpulver, so wird nach Zusatz von etwa $\frac{1}{2}$ Loth der neue Theil nicht mehr gelöst werden; erhitzt man nun die Flüssigkeit bis auf 45° C., so wird sich noch 1 Loth Salpeter auflösen und die Flüssigkeit jetzt im Ganzen $1\frac{1}{2}$ Loth davon enthalten; nahe bei dem Siedpunkt des Wassers, bei 97° C., nimmt diese Lösung nochmals $2\frac{3}{4}$ Loth auf und enthält dann im Ganzen über $4\frac{1}{4}$ Loth Salpeter, und erhitzt man endlich unter noch weiterem Zusatz von Salpeter bis zum Sieden, welches in der gesättigten Lösung bei 116° stattfindet, so hat das Wasser im Ganzen $6\frac{1}{3}$ Loth aufgenommen. Die Zunahme der Löslichkeit mit der Erhöhung der Temperatur ist jedoch bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden; bei manchen Körpern nimmt die Löslichkeit bei

Temperaturerhöhung für jeden Grad in stets wachsendem Verhältniß zu; so lösen 100 Theile Wasser von 0° C. 29,2 Th. Chlorkalium, für jeden höheren Grad um 0,2736 Th. mehr auf, so daß sie bei der Siedhitze 56,56 Th. aufnehmen können; bei manchen Körpern steigt die Löslichkeit in der Wärme bis auf einen gewissen Grad, bei dessen Uebergehung sie wieder abnimmt, wie z. B. 100 Th. Wasser von 0° C. 22, von 18° 48, von 25° 100, von 32° 210 und von 33° 322 Th., bei höheren Temperaturen aber weniger und bei 50° nur noch 262 Th. Glaubersalz lösen. Nur wenige Körper, wie z. B. das Kochsalz, sind gleich in kaltem oder heißem Wasser und einige andere verlieren sogar bei der Temperaturerhöhung an Löslichkeit, wie z. B. der Kalk im eiskalten Wasser am löslichsten ist und eine so bereitete helle Lösung bei der Erwärmung sich trübt und beim Sieden einen Absatz bildet, der sich bei der Temperaturerniedrigung nach und nach wieder löst.

Ausnahmen hiervon.

Krystallisation.

Gleich wie sich der Wasserdunst aus der atmosphärischen Luft bei der Abkühlung als Thau, bei noch niedrigerer Temperatur als Reif zum Theil niederschlägt, eben so schlagen sich gelöste Körper aus gesättigten Lösungen bei Temperaturerniedrigung in fester Gestalt wieder nieder. Haben die Körper die Eigenschaft, bestimmte Formen annehmen, d. h. Krystalle bilden zu können, so treten sie mit diesen bei der Abscheidung aus Wasser auf und zwar sind diese Formen um so regelmäßiger und ausgebildeter, je langsamer und ruhiger die Abkühlung der Lösung stattfindet. Wenn man Salpeterpulver in siedendem Wasser bis zur Sättigung desselben löst, und dann die helle Lösung in einer Schale ruhig erkalten läßt, so wird man später darin eine bedeutende Menge säulenförmiger Krystalle vorfinden; rührt man hingegen die heiße Lösung fortwährend bis zum Erkalten um, so erhält man auf diese Weise keinen krystallisirten, sondern pulverförmigen Salpeter. Da die Krystallbildung nichts anderes ist, als die Aneinanderlagerung der einzelnen Theile (Atome) eines Körpers nach gewissen bestimmten Richtungen und Ordnungen zur Bildung regelmäßiger Formen, so ist es leicht erklärlich,

weßhalb beim ruhigen Erkalten der Salpeterlösung die ausgezeichneten Krystalle entstehen, indem der freien Bewegung der einzelnen Theilchen zur Aneinanderlagerung die gehörige Zeit gegeben wird, während hingegen beim Umrühren die Anhäufung der einzelnen Theile zu größeren Massen nicht stattfinden kann. Dieses ist auch der Fall, wenn man zu irgend einem gelösten Körper einen anderen setzt, der damit eine unlösliche Verbindung bildet; so giebt die Auflösung des Kalkes mit Wasser beim Einströmen von Kohlensäure augenblicklich einen weißen pulverförmigen Niederschlag; läßt man hingegen die Kalklösung an der Luft stehen, die einen geringen Gehalt an Kohlensäure hat, so wird der aufgelöste Kalk sich nur nach und nach mit der Kohlensäure verbinden und die entstehende Verbindung die nöthige Zeit zur regelmäßigen Aneinanderlagerung haben, und in der That bildet sich auf der Oberfläche des an der Luft stehenden Kalkwassers eine Haut, die bei der Zunahme zu Boden fällt und auf ihrer unteren Seite dem bewaffneten Auge, d. h. unter einem Vergrößerungsglas, eine Nebeneinanderlagerung derselben Krystallformen zeigt, die wir an dem Kalkspath bewundern.

Krystallisation verschiedener Körper aus einer Lösung.

Es ist ganz natürlich, daß diejenigen Körper um so eher beim Erkalten ihrer Lösungen in Krystallen ausgeschieden werden, je weniger sie in kaltem Wasser löslich sind, daß also auch Salze oder andere Körper von verschiedener Löslichkeit durch die Krystallisation aus heißem Wasser geschieden werden können, indem sich fürerst der weniger lösliche Körper abscheidet, der andere aber meist, da ihm durch die Ausscheidung des ersten eine größere Menge Wasser zur Lösung dargeboten wird, erst dann krystallisiren kann, wenn die von den zuerst gebildeten Krystallen abgegossene Flüssigkeit, die sog. Mutterlauge, durch Erwärmung oder längeres Stehen an der Luft von einem Theil des Wassers befreit wird. Salze und andere Körper von gleicher Löslichkeit krystallisiren aus ein und derselben Lösung mit einander, aber jeder mit den ihm eigenthümlichen Formen, und nur solche, die eine gleiche Krystallform

haben oder sich zu einer lockeren Verbindung vereinigen, schießen in einerlei Krystallen an. Jedoch können auch Körper von verschiedener Krystallform, aber gleicher Löslichkeit isolirt krystallisiren, wenn in die gemischte gesättigte Lösung ein Krystall des einen oder des anderen Körpers gegeben wird. Ein schlagendes Beispiel hierfür ist folgendes: Löst man 2 Th. Salpeter und 3 Th. Glaubersalz mit einander in 5 Th. lauwarmem Wasser auf, gießt die Lösung in zwei gänzlich davon angefüllt werdende Flaschen und bringt in die eine einen Salpeter-, in die andere einen Glaubersalzkrystall, so wird beim Einstellen der Flaschen in eiskaltes Wasser in der einen nur Salpeter, in der anderen nur Glaubersalz krystallisiren. Ueberhaupt ist die Gegenwart eines bereits fertig gebildeten Krystalles desselben Körpers von ungemeinem Einfluß auf die ganze Krystallisation, indem sie nicht allein beschleunigt, sondern auch vollkommener ausgebildet wird. Auch rauhe Körper leiten die Krystallisation leicht ein; löst man z. B. Glaubersalz in seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser und läßt die Lösung in einem Gefäß mit vollkommen glatter Oberfläche ruhig erkalten, so wird keine Spur von Krystallisation eintreten; sobald man aber ein Sandkorn in die Lösung fallen läßt, dann wird die Krystallisation von diesem aus augenblicklich beginnen und sich rasch durch die ganze Flüssigkeit fortsetzen. Man findet in dem Candiszucker häufig Fäden, in den Krystallstangen des Eisenvitriols oder Blutlaugensalzes Holzstäbchen; diese wurden in die Lösungen der genannten Stoffe eingehangen oder gestellt, um als rauhe Körper die Krystallisation zu beschleunigen.

Verhalten des Wassers gegen Gasarten.

Das Wasser verhält sich gegen die Gasarten wie ein poröser Körper, indem es dieselben in mehr oder minder großer Menge verschluckt oder absorbirt. Es giebt Gasarten, welche nur in geringer Menge von dem Wasser aufgenommen werden, wenn das Wasser einem geringeren Luftdruck oder einer sehr niedrigen oder hohen Temperatur ausgesetzt oder mit leicht löslichen Substanzen geschwängert wird, oder mit rauhen Körpern in Berührung kommt, hingegen auch andere Gasarten, welche in großer Menge vom Wasser aufgenommen

werden und damit gleichsam eine chemische Verbindung bilden, da die Lösung unter Wärmeentwicklung — dem Charakter der chemischen Verbindung — stattfindet und weder durch verminderten Druck, erniedrigte oder erhöhte Temperatur, noch durch Berührung mit rauhen Körpern vollständig wieder abgeschieden werden können. Am merkwürdigsten jedoch ist das Verhalten des Wassers gegen atmosphärische Luft, indem es auf dieselbe theilweise scheidend wirkt; denn die von dem Wasser aufgenommene atmosphärische Luft besteht nicht wie die äußere aus 4 Raumth. Stickstoffgas und 1 Raumth. Sauerstoffgas, sondern aus 2 Raumth. des ersteren und 1 Raumth. des letzteren, ist also bedeutend reicher an Sauerstoff und deßhalb geeigneter, das Leben der Wasserthiere zu unterhalten und nach und nach die im Wasser befindlichen todten organischen Substanzen zu zerstören. Da der hierbei gebunden werdende Sauerstoff sich immer wieder aus der umgebenden atmosphärischen Luft ersetzen soll, und eben hierdurch dem Trinkwasser die eigenthümliche erfrischende Kraft ertheilt wird, so ist es ganz unzweckmäßig, die zur Aufbewahrung des Trinkwassers dienenden Gefäße vollständig zu verschließen, da jenes, so rein es auch aussehen mag, doch immer Theile enthält, welche von dem Sauerstoff oxydirt werden. Am besten eignen sich zum Verschließen der Wasserflaschen Glasstöpsel, welche an der Seite Einschnitte haben.

Eigenthümliches Verhalten gegen die atmosphärische Luft.

Da das Wasser ein Lösungsmittel sehr vieler Körper ist, so ist es leicht erklärlich, warum das auf unserem Planeten vorkommende Wasser niemals ganz rein ist, denn überall, wo es hindurch fließt, es mag durch die Erde oder durch die Luft (als Regenwasser oder Schnee) sein, findet es Stoffe vor, auf die es lösend wirkt. In Beziehung auf die Verunreinigungen kann man das Wasser in folgende Arten theilen:

Verschiedene Arten des natürlich vorkommenden Wassers.

A. Süße Wässer, wohin gehören:

a) das Regen- und Schneewasser, welches das reinste auf der Erde vorkommende Wasser ist, indem es durch eine großartige Destillation (durch Verdunstung des unreinen Fluß- und anderer Arten von Wasser

und Verdichtung des Dampfes zu Nebel, Wolken und Regentropfen oder Schneeflocken) gereinigt ist und erst durch die in der atmosphärischen Luft aufgelöst oder schwimmend erhaltenen Stoffe etwas wieder verunreinigt wird; bei Gewitterregen bildet sich in der Luft durch das Hindurchschlagen des elektrischen Funkens etwas Salpetersäure oder salpetersaures Ammoniak, welche sich in dem niederfallenden Wasser lösen und gewiß als die Ursache der die Vegetation so sehr begünstigenden Kraft des Gewitterregens zu betrachten sind. Das bei ruhigem Wetter niederfallende Regenwasser ist, einige Zeit nach dem Beginn des Regens aufgesammelt, ganz rein und kann für alle technischen, so wie für die meisten chemischen Zwecke benutzt werden, während das bei Stürmen niederfallende Wasser mehr und namentlich in der Nähe des Meeres verunreinigt ist, indem aus diesem salzige Theile in die Höhe gerissen und in größerer Entfernung erst wieder abgesetzt werden; alles Wasser, was aus der atmosphärischen Luft fällt, ist mehr oder weniger mit dieser geschwängert.

b) Das Quellwasser ist Regen- oder Schneewasser, welches sich nach dem Durchsickern in die äußerste Erdrinde an den niedrigsten Stellen abhängender, für Wasser undurchdringlicher Erdschichten ansammelt und dann wieder zu Tage kommt, aber mit denjenigen Stoffen verunreinigt, die es bei seinem Ein- und Austritt als lösliche vorfindet. Das aus Sand- oder Granitgebirge kommende Wasser ist gewöhnlich nur mit Spuren von Kieselerde, das aus secundärem und tertiärem Gebirge hervorkommende aber noch mit anderen Stoffen, wie kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, Bittersalz u. s. w. verunreinigt. Dasjenige Quellwasser, welches die erwähnten Erdsalze enthält, giebt mit Seifenlösung keine helle Mischung, sondern verursacht die Abscheidung von käsigen Flocken; auch hat es die Eigenschaft, daß es beim Kochen an den Gefäßen nach und nach eine harte Kruste, die im gemeinen

Leben häufig, aber fälschlich, Salpeter genannt wird, absetzt, welche sich auch auf Hülsenfrüchte niederschlägt, wenn diese mit solchem Wasser gekocht werden, und diese gegen die Einwirkung des Wassers so schützt, daß sie nicht weich gekocht werden; ein Wasser mit diesen Eigenschaften wird auch ein **hartes**, das aber, welches sie nicht besitzt, ein **weiches Wasser** genannt.

c) Das **Brunnenwasser**, welches man durch Graben tiefer Gruben erhält, ist Quellwasser, welches aber wegen seines längeren Verweilens an einem und demselben Orte meist noch mehr von den erwähnten Kalk- und Magnesiasalzen enthält und daher noch weniger brauchbar ist, obgleich es, wie das Quellwasser selbst, als Trinkwasser dem Regenwasser vorgezogen wird.

d) Das **Flußwasser** ist eine Sammlung von verschiedenen Quellwässern und nähert sich in seiner Brauchbarkeit wieder dem Regenwasser, indem die in dem Quellwasser enthaltenen Stoffe beim Fließen über rauhe Körper zum Theil abgesetzt werden.

e) Das **Wasser der Teiche und Landseen** ist eine Sammlung von Quell-, Regen- und Flußwasser und nach der Verunreinigung der zutretenden Wässer mehr oder minder rein, aber meist mit verwesenden organischen Substanzen vermischt und deßwegen nicht vollkommen farblos.

B. **Salziges Wasser**, wohin das **Meerwasser** und das Wasser verschiedener Landseen gehört; es enthält vorzüglich Verbindungen des Chlors (Broms und Jods) mit den Alkalimetallen und dem Magnesiametall und hat einen salzigen, meist unangenehm bitteren Geschmack und ist zum Waschen, wie zum Trinken und den meisten technischen Zwecken unbrauchbar.

C. **Mineralwässer**, wohin alle diejenigen Quellwässer gehören, welche von einem oder mehreren ihrer Bestandtheile so viel aufgelöst enthalten, daß sie dadurch einen

eigenthümlichen Geschmack oder Geruch erhalten. Sie sind meist für die gewöhnlichen Zwecke unbrauchbar, aber sehr häufig mit Heilkräften begabt und werden dann als Heilquellen innerlich oder äußerlich benutzt. Kommen sie aus einer bedeutenden Tiefe, so haben sie eine höhere Temperatur, als die gewöhnlichen Quellwässer, und mitunter sind sie siedend heiß, wo sie dann Thermen genannt werden.

Prüfung des Wassers.

Da das Wasser, außer zum Trinken und Reinigen, auch bei den meisten Gewerben benutzt wird und für einzelne derselben manche Bestandtheile von schädlichem Einfluß sein können, so ist es in vielen Fällen von bedeutender Wichtigkeit, die hauptsächlichsten Bestandtheile eines gewöhnlichen Quell- oder Brunnenwassers kennen zu lernen. Diese gewöhnlichen Bestandtheile derselben sind kohlensaure, schwefelsaure und salzsaure, so wie Kalk-, Magnesia- und Eisensalze. Um diese zu ermitteln, verfährt man in folgender Weise. Man bringt in eine Reihe von Reagensgläsern, oder in Ermangelung derselben in eine Reihe von Schnapsgläsern die nöthigen Proben und prüft die einzelnen durch nachstehende Reagentien:

a) mit Kalkwasser; bringt ein Tropfen von diesem eine weiße Trübung hervor, die beim Umschütteln wieder verschwindet, so hat man in dem Wasser freie Kohlensäure; je mehr man Kalkwasser zusetzen kann und je öfter die entstandene Trübung wieder verschwindet, um so mehr ist freie Kohlensäure vorhanden, denn diese hat die Eigenschaft, in Berührung mit Wasser kohlensauren Kalk zu lösen. Verschwindet hingegen die durch wenig Kalkwasser entstehende Trübung gar nicht beim Umschütteln, so hat man ein kohlensaures Alkali, und zwar gewöhnlich kohlensaures Natron in dem Wasser;

b) mit Chlorbaryum; bringt ein Tropfen von diesem in dem mit einigen Tropfen Salpetersäure vermischten Wasser eine Trübung hervor, so hat man schwefelsaure Salze in dem Wasser, deren Menge um so

bedeutender ist, je öfter die Lösung des Chlorbaryums in der hell gewordenen Flüssigkeit neue Trübung verursacht;

c) mit salpetersaurem Silberoxyd; bringt ein Tropfen dieser Lösung in dem mit etwas Salpetersäure vermischten Wasser eine weiße, wolkige Trübung oder dergleichen Niederschlag hervor, der am Licht nach und nach dunkel wird und auf Zusatz von Ammoniakwasser wieder verschwindet, so hat man salzsaure Salze, d. h. Chloride in dem Wasser; ist hingegen der Niederschlag sogleich bei seinem Entstehen braunschwarz, so ist Schwefelwasserstoff oder ein lösliches Schwefelmetall in dem Wasser;

d) mit oxalsaurem Ammoniak oder Kali; bringt ein Tropfen der Lösung eines dieser Salze in dem Wasser einen Niederschlag hervor, so sind Kalksalze, gewöhnlich schwefelsaurer oder kohlensaurer Kalk in dem Wasser;

e) mit basisch-phosphorsaurem Ammoniak; bringt man zu dem Wasser so lange eine Lösung des oxalsauren Salzes, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und verursacht dann in der von diesem getrennten Flüssigkeit das phosphorsaure Ammoniak einen neuen Niederschlag, so sind Magnesiasalze, gewöhnlich schwefelsaure Magnesia in dem Wasser enthalten;

f) mit wässerigem Galläpfelauszug; bringt etwas von diesem in dem Wasser eine mehr oder minder dunkelblaue Färbung hervor, so sind in demselben Eisensalze, gewöhnlich kohlensaures, seltner schwefelsaures Eisenoxydul vorhanden; solches eisenhaltiges Wasser hat auch noch die Eigenschaft, beim Stehen an der Luft einen braungelben Absatz, sog. Ocker, zu bilden.

Hiermit hat man die nothwendigsten Prüfungen mit dem Wasser ausgeführt und aus den Resultaten, die hierbei er-

halten werden, ist auf die Brauchbarkeit des Wassers für irgend einen bestimmten Zweck zu schließen; die quantitative Ermittlung der gefundenen Bestandtheile kann hier nicht berücksichtigt werden.

Reinigung des Wassers.

Da die Verunreinigungen des Wassers dieses für gewisse Zwecke untauglich machen, so muß dasselbe der Reinigung unterworfen werden. Diese ist entweder vollständig, oder sie bezweckt nur die Entfernung eines oder des anderen nachtheiligen Bestandtheils. Die vollständige Reinigung kann nur auf dem Wege der Destillation, d. h. durch Verdampfung des Wassers und Verdichtung des Wasserdunstes ausgeführt werden. Man giebt zu dem Ende eine Quantität Wasser in die Blase eines Destillationsapparates, so daß diese zu $\frac{3}{4}$ davon angefüllt wird, setzt den Helm auf und verbindet dessen Hals mit dem Kühlrohr, worauf man den Inhalt der Blase vorsichtig bis zum Sieden erhitzt und das aus dem Kühlapparat abtröpfelnde Wasser in einer Vorlage aufsammelt. Nachdem ohngefähr $\frac{1}{12}$ oder $\frac{1}{16}$ der ganzen Wassermenge überdestillirt ist, beseitigt man das Uebergegangene, das Destillat, indem es die flüchtigen Beimengungen des Wassers, die atmosphärische Luft und Kohlensäure, enthält und sammelt dann das bei einem schwachen Feuer in der Stärke eines Strohhalms ablaufende und kalte Wasser für sich auf, bis ohngefähr $\frac{3}{4}$ der ganzen Wassermenge übergegangen ist, worauf man die Destillation unterbricht, indem bei weiterer Erhitzung die etwa in dem Wasser enthaltenen organischen Stoffe an den Wänden niedergeschlagen und hier verkohlt werden könnten und hierdurch das Destillat wieder verunreinigt würde. — Die partielle Reinigung des Wassers bezieht sich meist nur auf die Entfernung der Kalk- und Magnesiasalze. Enthält das Wasser nur kohlensauren Kalk in Kohlensäure gelöst, so ist $\frac{1}{2}$ — 1stündiges Kochen desselben in offenen Gefäßen schon hinreichend, jenen zu entfernen, indem bei der Siedhitze die Kohlensäure entweicht und dadurch der kohlensaure Kalk unlöslich wird, sich also abscheidet und die milchige Trübung eines solchen Wassers beim Kochen verursacht; nach einiger Zeit scheidet sich der kohlensaure Kalk am Boden

ab und das überstehende Wasser kann hell abgelassen werden. Enthält das Wasser auch schwefelsauren Kalk und schwefelsaure Magnesia, so müssen deren basische Oxyde, welche eben das Wasser unbrauchbar machen, entfernt werden und dieses geschieht dadurch, daß man das Wasser mit kohlensaurem Natron vermischt. Man nimmt zur Ermittlung der Verhältnisse ein Quart Wasser und setzt zu diesem von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge einer Auflösung von kohlensaurem Natron so lange hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht oder die Flüssigkeit ein eingetauchtes Stück geröthetes Lakmuspapier schwach blau färbt. Aus der verbrauchten Menge der kohlensauren Natronlösung berechnet man die für die größere Quantität Wasser erforderliche und setzt sie diesem zu, wobei man recht zweckmäßig fürerst das Wasser bis zum Sieden erhitzen kann, indem die bei dieser Temperatur sich bildenden kohlensauren Erdsalze viel dichter sind, als die bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden, und sich deßhalb um so schneller absetzen. Auch das Meerwasser kann durch Behandlung mit kohlensaurem Natron auf die angeführte Weise wenigstens zum Waschen tauglich gemacht werden.

An Orten, wo man sich des Flußwassers oder irgend eines stehenden Wassers, das durch faulende und andere widrige Zuflüsse verunreinigt wird, zum Trinken und Kochen bedienen muß, kann dieses durch Behandlung mit Kohle nicht allein gereinigt, sondern auch sogar erfrischend und wohlschmeckend gemacht werden. Die Kohle hat, wie wir bald kennen lernen werden, die höchst merkwürdige Eigenschaft, farbige und riechende Stoffe zwischen ihre Poren mit einer solchen Kraft aufzunehmen, daß sie dieselben auch aus Flüssigkeiten anzieht. Es ist schon für die Reinigung des Wassers hinreichend, eine Quantität Kohle mit demselben einige Zeit stehen zu lassen, was für Haushaltungen in einem wenig kostspieligen Apparat geschehen kann; man läßt von Töpferzeug zwei konische Gefäße verfertigen, von denen das eine oben offen, 3 — 12 Quart fassend und unten an der Seite mit einem etwas nach unten sich neigenden Abflußrohr versehen ist, das andere oben

ebenfalls offene und 15 — 30 Quart fassende, unten mit einem nach innen etwa 6 Zoll in die Höhe gehenden Schlund versehen und unten so weit ist, daß es einige Zoll in das kleinere Gefäß hineinpaßt. Nachdem das größere Gefäß in das kleinere und an dessen Abflußrohr ein Hahn angesetzt worden ist, wird über den Schlund ein blumentopfähnliches Gefäß gestürzt und darum eine Lage reine Kieselstücke bis in die Höhe des Schlundes, dann aber eine Lage gröbliches Kohlenpulver, hierauf wieder eine Lage Sand u. s. f. gegeben, bis mit einer Lage von feineren Sandstücken geschlossen wird; die hierzu dienenden Kohlen müssen frisch ausgeglüht, in einem verschlossenen Gefäße erkaltet und bis zur Größe von Erbsen bis Bohnen zerstückelt, aber von dem feineren Staub befreit worden sein. Wird auf den so vorgerichteten sog. Wasserfiltrirapparat riechendes und farbiges Wasser gegeben, so setzt es fürerst in dem Sand die mechanisch aufgeschwemmten Theile ab und dringt dann zur Kohle, wo es seine Farbe, seinen Geruch oder unangenehmen Geschmack verliert und endlich, nachdem es zur vollkommensten Reinigung durch die anderen Schichten gedrungen ist, sich in der unteren Sandlage so weit ansammelt, bis es unter dem Ueberstürz bis an die Oeffnung des Schlundes gestiegen ist und durch diesen nach dem unteren Gefäß abläuft, von dem es, wenn es sich in größerer Menge angesammelt hat, durch den Hahn abgelassen werden kann. Das durchgelaufene Wasser hat nicht allein einen erfrischenden Geschmack, indem es sich mit der von den Kohlen während deren Abkühlen absorbirten Kohlensäure schwängert, sondern ist auch äußerst kühl, wenn die Gefäße nur so weit gebrannt sind, daß noch Wasser hindurch dringen kann, welches auf der rauhen Oberfläche rasch verdunstet und wegen der dabei latent werdenden Wärme das Gefäß stark abkühlt. Die Kohle äußert in dem Apparat lange Zeit ihre Wirkung und kann, wenn diese geschwächt wird, leicht ersetzt und durch Ausglühen wieder wirksam gemacht werden. Auch das Eintreten der Fäulniß im Wasser oder vielmehr die Fäulniß der darin enthaltenen organischen Substanzen wird durch die Gegenwart der Kohle verhindert und schon wenig ist hinreichend, den Zweck zu erreichen. So läßt sich das für längere

Seefahrten in Fässern vorräthig gehaltene Wasser gegen die Fäulniß schützen, wenn die Innenwände jener oberflächlich verkohlt worden sind.

Zusammensetzung des Wassers.

Das Wasser giebt bei der Zersetzung über glühendes Eisen 11,11 $\frac{0}{0}$ Wasserstoffgas und so viel oxydirtes Eisen, daß 88,89 $\frac{0}{0}$ Sauerstoff gebunden worden sind; es besteht also genau aus 1 Th. Wasserstoff und 8 Th. Sauerstoff oder aus gleichen Mischungsgewichten; seine Zusammensetzung wird daher durch HO oder auch durch Aq (Aqua) ausgedrückt.

Oxydirtes Wasser.

Das Wasser kann sich unter gewissen Umständen noch mit so viel Sauerstoff verbinden, als es bereits enthält; die Verbindung ist unter dem Namen oxydirtes Wasser bekannt und besitzt eine ungemein bleichende Kraft, ist aber so schwierig und kostspielig darzustellen, daß man bis jetzt nur in wissenschaftlicher Beziehung davon Kenntniß genommen hat.

Neunte Vorlesung.

Ueber den Stickstoff und seine Verbindungen.

Scheidung der atmosphärischen Luft durch erhitzten Phosphor.

Wenn man in einen trockenen lufthaltigen Kolben von bekanntem Rauminhalt ein Stückchen Phosphor bringt, dann die Oeffnung mit einem Kork luftdicht verschließt und hierauf den Phosphor durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, so wird dieser fürerst zum Schmelzen kommen, sich aber dann alsbald entzünden; dreht man während des Schmelzens und Brennens des Phosphors den Kolben in verschiedenen Richtungen, so wird diesem die möglichst große Oberfläche gegeben, um sich mit dem Bestandtheil der Luft, welcher das Verbrennen unterhält, verbinden zu können. Bald aber wird der Phosphor erlöschen und sich selbst auch bei weiterer äußerer Erhitzung nicht wieder entzünden, sondern nur schmelzen und keine weitere Veränderung erleiden. Oeffnet man nach

dem Erkalten des Kolbens denselben unter Wasser, so wird eine gewisse Menge desselben mit Gewalt in den Kolben hineindringen, aber nahe $\frac{4}{5}$ des Rauminhaltes leer bleiben. Der verschwundene Theil der Luft ist Sauerstoff, der, wie bereits aus der sechsten Vorlesung bekannt ist, die Ursache aller gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen und auch hier die der Verbrennung des Phosphors ist. Der übrig gebliebene Theil ist eine besondere Luftart, in welcher selbst der brennbarste Körper nicht verbrennt oder fortbrennen kann und die immer mehr oder weniger noch mit Sauerstoff oder auch mit Verbrennungsprodukten vermischt zurückbleibt, wenn brennbare Körper mit atmosphärischer Luft in einem verschlossenen Raume erhitzt werden. Die atmosphärische Luft ist also eben so wenig ein Element, wie das Wasser, sondern besteht aus einem das Verbrennen unterhaltenden und einem das Verbrennen nicht unterhaltenden Theil und eben durch diese Zusammensetzung wird die energische Wirkung des reinen Sauerstoffgases auf den Lebens- und Verbrennungsproceß gemildert, weßhalb im Ganzen die Bezeichnung für diese Luftart, Stickgas oder Stickstoffgas, eine unpassende ist, indem wir sie fortwährend einathmen, ohne zu ersticken; nur dann erfolgt die Erstickung, wenn sie kein Sauerstoffgas beigemischt oder gebunden enthält. Ganz dieselbe Luftart, welche bei der Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft zurückbleibt, erhält man in reinem Zustand, wenn man in einer gebogenen Glasröhre, deren Mündung in einer Schale unter Wasser reicht, ein Gemenge von 14 Th. feiner Eisenfeile und 10 Th. Salpeterpulver durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt und das auftretende Gas in einem mit Wasser gefüllten und über die Mündung der Röhre gestürzten Gefäß auffammelt. Man findet an der hierbei auftretenden Luftart, welche auch Salpeterstoffgas genannt wird, dieselben Eigenschaften, wie an derjenigen, die beim Verbrennen des Phosphors in atmosphärischer Luft zurückbleibt. Ihr Auftreten wird dadurch bedingt, daß das Eisen in der Glühhitze zersetzend auf die in dem Salpeter an Kali gebundene Salpetersäure wirkt, indem es sich mit deren Sauerstoff verbindet und den Stickstoff abscheidet.

Stickstoffgas.

Darstellung aus Salpeter.

Eigenschaften.

Das Stickstoffgas, wie es auf die angeführte Weise dargestellt wird, aber auch noch auf verschiedenen anderen Wegen gewonnen werden kann, hat für die Sinne eben so wenig etwas Wahrnehmbares, als das Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas, denn es besitzt wie diese weder Farbe, noch Geruch oder Geschmack, auch ist es permanent elastisch und ziemlich von demselben spec. Gewicht wie die atmosphärische Luft, indem 100 Kubikzolle $36\frac{3}{4}$ Gran wiegen und es demnach 14mal schwerer als Wasserstoffgas ist; es unterhält weder das Verbrennen, noch das Athmen, und zeichnet sich insbesonders durch sein negatives Verhalten vor allen übrigen einfachen Stoffen aus, indem es sich unmittelbar mit keinem derselben verbindet.

Verhalten gegen Sauerstoff.

Das Stickstoffgas verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Fällen, entweder wenn beide Gasarten mit Wasser in Berührung anhaltend elektrisirt werden oder wenn das Stickstoffgas im Moment seines Freiwerdens Sauerstoffgas und eine stark basische Substanz vorfindet. In beiden Fällen bildet sich die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffes, nemlich die Salpetersäure; der erste Weg zur Bildung derselben ist aber gar nicht praktisch, indem dieselbe nur in sehr geringer und selbst auch durch den Blitzschlag in keiner so großen Menge erzeugt wird, um hierauf eine Bereitungsweise begründen zu können. In sehr großer Menge entsteht aber die Salpetersäure auf letzterem Wege, nemlich bei der Einwirkung von Sauerstoffgas und basischen Substanzen auf freiwerdenden Stickstoff und dieses findet bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen statt, weßhalb man derartige Körper mit Kalk oder Asche vermengt lange Zeit der Einwirkung der Luft aussetzt, wie dieses in den sog. Salpeterplantagen geschieht, wovon beim Salpeter selbst die Rede sein wird. Auch findet sich die Salpetersäure fertig gebildet und an Kali oder Natron gebunden in so großer Menge vor, daß hierdurch allen möglichen Bedürfnissen genügt werden kann. Man gewinnt die Salpetersäure deßhalb nur aus ihren Verbindungen mit Kali oder Natron; um sie in einer etwas größeren Menge darzustellen, kann

Salpetersäure.

Bildung derselben.

Vorkommen.

Darstellung.

man auf folgende Weise verfahren. Man giebt in eine geräumige, trockene und tubulirte Retorte 1 Misch. Gew. oder 101 Loth gröblich gepulverten reinen Salpeter und 2 Misch. Gew. oder 98 Loth concentrirte Schwefelsäure in der Weise, daß der Hals der Retorte nicht verunreinigt wird, setzt dann die Retorte auf den Drathkorb oder das Sandbad eines Windofens, fügt an den Hals der Retorte eine tubulirte Vorlage, verschließt den Zwischenraum des Retortenhalses mit einem Kitt aus Oel und Thon, setzt in die Tubulatur der Vorlage eine zweischenkelige Gasleitungsröhre (mittels desselben Kittes) ein und bringt das äußere Ende derselben bis auf den Boden einer offenen Flasche, umgiebt aber sowohl die Vorlage als auch die Flasche mit Gefäßen, in welchen behufs der Abkühlung kaltes Wasser oder Eis gebracht wird. Hierauf erhitzt man den Inhalt der Retorte langsam in der Weise, daß man nach und nach glühende Kohlen auf den Rost des Windofens bringt, bis der Inhalt der Retorte ins lebhafte Kochen kommt, wobei die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Salpetersäure theils in Dampfform, theils in Tropfen schnell übergeht und sich in der Vorlage und der Flasche verdichtet. Man erhält das Feuer bei diesem Hitzgrade so lange, bis der Inhalt der Retorte zu erstarren beginnt, wo man dann das Feuer so weit verstärkt, daß jener wieder flüssig wird, und diese Erhitzung so lange fortsetzt, als noch etwas Flüchtiges übergeht. Ist der Proceß beendigt, so läßt man das Feuer ausgehen, nimmt nach dem Erkalten den Apparat vorsichtig aus einander und bringt die Salpetersäure in Glasflaschen mit eingeriebenen Glasstöpseln.

Reinigung.

Gewöhnlich ist die so bereitete Salpetersäure durch einen Gehalt von salpetriger Säure und, wenn der Salpeter nicht vollkommen frei von Chlormetallen war, durch Chlor gelblich. Um sie hiervon zu befreien, bringt man dieselbe in eine Retorte, setzt an dieselbe eine etwas Wasser enthaltende Vorlage und erhitzt jene auf schwachem Kohlenfeuer so lange, bis der Inhalt der Retorte farblos erscheint, worauf man wieder erkalten läßt und jenen auf reine Flaschen füllt. Enthält hingegen die Salpetersäure auch Schwefelsäure, was daran erkannt wird, daß ein Tropfen derselben in eine Auflösung

von Chlorbarium gegeben eine Trübung oder einen Niederschlag veranlaßt, so giebt man zu der in der Retorte befindlichen Säure etwas salpetersaures Bleioxyd, legt die Vorlage mit Wasser an und erhitzt fürerst bis zur Entfernung des Chlors und der salpetrigen Säure, wechselt dann die Vorlage und destillirt hierauf fast zur Trockne ab. Man kann nun die Frage stellen, weßhalb zur Zersetzung des Salpeters mehr als ein Misch. Gew. Schwefelsäure erforderlich ist? Die Beantwortung ist in doppelter Beziehung etwas verwickelt: es ist nemlich die zersetzende Kraft der Schwefelsäure auf den Salpeter gar nicht so mächtig, als man voraussetzen kann, und erst in einer sehr hohen Temperatur vermag ein Misch. Gew. der Säure ein Misch. Gew. des Salpeters zu zersetzen, während bei gewöhnlicher Temperatur die Salpetersäure in Beziehung auf die Affinität zu den Alkalien die Schwefelsäure in der Art übertrifft, daß z. B. 174 Gew. Th. oder 2 Misch. Gew. schwefelsaures Kali mit 1 Misch. Gew. Salpetersäure (diese im wasserfreien Zustand angenommen) vermischt, beim Verdunsten 127 Gew. Th. oder 1 Misch. Gew. saures schwefelsaures Kali und 101 Gew. Th. oder 1 Misch. Gewicht salpetersaures Kali geben; wird aber das trockene Gemisch von saurem schwefelsaurem Kali, welches noch 1 Misch. Gew. Wasser enthält, und salpetersaurem Kali über 200° erhitzt, wobei die Zersetzung des schwefelsauren Salzes in neutrales Salz und Schwefelsäurehydrat beginnt, so wird zwar das eine Misch. Gew. Schwefelsäure zur Einwirkung auf das salpetersaure Kali thätig gemacht und Salpetersäure abgeschieden, diese nimmt aber gleich im Anfang ihres Freiwerdens das in dem Schwefelsäurehydrat gebundene Wasser auf, so daß die Säure einen ziemlichen Wassergehalt hat; nach und nach nimmt dieser ab und dann beginnt auch wegen der nöthigen hohen Temperatur eine Zersetzung des ersten Salpetersäurehydrates in salpetrige Säure, Sauerstoffgas und eine mehr wasserhaltige Salpetersäure; werden hingegen auf 1 Misch. Gew. Salpeter (KO, NO_5) 2 Misch. Gew. Schwefelsäure ($2\ SO_3$, Aq.) angewendet, so trennt sich das Wasser der letzteren beim Erhitzen der Mischung in das entstehende saure schwefelsaure Kali

Erklärung.

(KO, 2 SO_3, HO) und Salpetersäurehydrat (NO_5 Aq.); es bildet sich eine Lösung, welche schon bei 130°, also bei einer weit niedrigeren Temperatur, das Salpetersäurehydrat überdestilliren läßt, und man muß auf diese Weise aus 101 Loth oder 1 Misch. Gew. Salpeter 63 Loth oder 1 Misch. Gew. Salpetersäurehydrat und 136 Loth oder 1 Misch. Gew. saures schwefelsaures Kali erhalten. — Die Salpetersäure wird auf die mannichfaltigste Weise benutzt, weßhalb sie auch fabrikmäßig dargestellt wird. Man wendet dann große Retorten, die bequem eine Mischung von 30 Th. Salpeter und 29 Th. Schwefelsäure fassen, an und setzt mehrere derselben in die verschiedenen Sandbäder eines und desselben Ofens, eines sog. Galeerenofens, ein; auch werden statt der Glasretorten jetzt häufig große eiserne Cylinder zur Zerlegung des Salpeters benutzt und dieser selbst kann durch das in so großen Massen natürlich vorkommende salpetersaure Natron (sog. Chilisalpeter), welches um $\frac{1}{3}$ billiger ist und 10% Salpetersäure mehr giebt, ersetzt werden. Bei Anwendung dieses Salzes braucht man auch nur 1 Misch. Gew. Schwefelsäurehydrat zu geben, da zur Zersetzung des entstehenden sauren schwefelsauren Natrons nicht die hohe Temperatur erforderlich ist, als wie beim Kalisalz.

Darstellung im Großen.

Eigenschaften.

Die Salpetersäure, die auf die obige Weise erhalten wird, ist eine Verbindung der wasserfreien Säure, die aus 1 Misch. Gew. oder 14 Th. Stickstoff und 5 Misch. Gew. oder 40 Th. Sauerstoff besteht, und Wasser in dem Verhältniß von 85,7 : 14,3, also eine aus gleichen Misch. Gew. bestehende Verbindung (NO_5, Aq.); eine wasserärmere oder wasserfreie Salpetersäure hat bis jetzt noch nicht dargestellt werden können, indem sie bei dem Versuch der Wasserentziehung in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zerfällt. Dieses findet schon bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure statt und die entstehende salpetrige Säure verbindet sich wieder mit einem Theil Sauerstoff zu Untersalpetersäure, welche sich in dem unzersetzten Salpetersäurehydrat zu einer braungelben, an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit löst, die unter dem Namen **rothe rauchende Salpetersäure**

Rauchende Salpetersäure.

bekannt ist und durch Zersetzung des Salpeters mit mehr als zwei Misch. Gew. Schwefelsäure dargestellt wird. Auch das Sonnenlicht wirkt auf die concentrirte Salpetersäure zersetzend, indem sich diese dadurch unter Entwicklung von Sauerstoffgas gelb färbt. Dieses Hydrat kocht unter dem Siedpunkt des Wassers, nemlich bei + 86° C. und hat eine Eigenschwere von 1,52; durch Vermischen mit Wasser wird aber der Siedpunkt erhöht, so daß er bei 40% Wassergehalt der Mischung bei 123° befindlich ist, wo diese als Ganzes überdestillirt. Durch einen größeren Wasserzusatz fällt der Siedpunkt wieder, wogegen aber nur eine sehr verdünnte Säure überdestillirt und unter Erhöhung der Temperatur eine immer mehr concentrirte Säure in der Retorte bleibt, bis der Wassergehalt wieder auf 40% gefallen und der Siedpunkt auf 123° gestiegen ist. Diese Mischung muß daher als eine chemische Verbindung der Salpetersäure betrachtet werden und läßt sich durch NO_5, 4 Aq. ausdrücken; dieses Hydrat raucht nicht wie das erste und ist beständiger als dieses, indem es am Sonnenlicht keine Veränderung erleidet.

Zersetzung der Salpetersäure.

Die große Menge Sauerstoff, welche in der Salpetersäure enthalten, ist im Ganzen jedoch nur locker gebunden, so daß die meisten brennbaren Körper von metallischer oder nichtmetallischer Natur und fast alle organischen Verbindungen einen Theil desselben aufnehmen und sich oxydiren, weßhalb die mit mehr oder weniger Wasser verbundene Salpetersäure als eins der stärksten Oxydationsmittel sehr häufig benutzt wird. Man kann sich von der leichten Zersetzbarkeit der Salpetersäure, selbst wenn sie mit mehr Wasser verdünnt ist, leicht überzeugen, wenn man dieselbe mit verschiedenen Metallen zusammenbringt; übergießt man z. B. 59 Gran Zinn mit einer nicht zu sehr verdünnten Salpetersäure, so wird sich dieses unter Entwicklung rother Dämpfe und unter ziemlich starker Erhitzung in eine weiße pulverige Substanz verwandeln, welche nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Erhitzen 75 Gran wiegt; diese Gewichtszunahme ist bloß durch den Sauerstoff der Salpetersäure bedingt worden

und die weiße Substanz muß eine Verbindung von 1 Misch. Gew. Zinn und 2 Misch. Gew. Sauerstoff sein. Bringt man auf Silber oder Kupfer eine ziemlich verdünnte Salpetersäure, so werden jene unter Entwicklung derselben rothen Dämpfe nach und nach gänzlich verschwinden und man erhält mit Silber eine farblose, mit Kupfer eine blaue Flüssigkeit; diese beiden (und noch viele andere) Metalle werden von der Salpetersäure ebenfalls in Oxyde verwandelt, diese aber sind in Salpetersäure löslich, weßhalb vollkommene Auflösungen erhalten werden. Kocht man Kohle in einem Glaskolben längere Zeit mit nicht zu schwacher Salpetersäure, und ersetzt das verdunstende Wasser fortwährend, so wird die Kohle nach und nach sich vermindern, bis sie endlich gänzlich verschwindet, wo dann auch die Entwicklung der rothen Dämpfe aufhört; die Kohle wird, wie beim Verbrennen an der Luft, in Kohlensäure verwandelt, welche mit den rothen Dämpfen, deren Natur wir alsbald kennen lernen werden, entweicht, während der Inhalt des Kolbens gänzlich verdunstet werden kann. Bringt man Phosphor mit verdünnter Salpetersäure ins Kochen, so wird der Phosphor unter Entwicklung der rothen Dämpfe ebenfalls verschwinden, beim Verdunsten der Flüssigkeit aber eine syrupartige Masse von saurem Geschmack zurückbleiben, die eine Verbindung des Phosphors mit Sauerstoff und Wasser, Phosphorsäurehydrat ist. Dieselben Erscheinungen hat man auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen; diese werden auf die mannichfaltigste Weise in ihren Eigenschaften umgeändert, d. h. in neue Körper verwandelt, deren Endresultat — d. h., wenn hinreichende Salpetersäure vorhanden und die Einwirkung lange genug fortgesetzt worden ist — Kohlensäure und Wasser sind, also dieselben Produkte, welche bei der Verbrennung der organischen Körper auftreten. Läßt man die organischen Körper nur kurze Zeit in Berührung mit Salpetersäure, so werden sie gelb gefärbt, weßhalb diese geeignet ist, Holz, Seide, Federn, Haut u. s. w. sehr dauerhaft gelb zu beizen; selbst derjenige Farbstoff, der sich sonst sehr dauerhaft zeigt, der Indigo, wird durch die Salpetersäure augenblicklich schmutzig gelb gefärbt. Die Veränderung der Körper,

welche dieselben durch die Berührung mit Salpetersäure erleiden, muß man demnach als eine Verbrennung auf nassem Wege betrachten, wovon man sich auch durch zwei interessante Versuche überzeugen kann. Bringt man in ein weithalsiges Glas 1 Loth Terpentinöl und gießt dann zugleich 1 Loth rauchende Salpetersäure und ½ Loth Schwefelsäure hinzu, indem man die diese Säuren enthaltenden Gläser an lange Stäbe befestigt und mit der einen Hand den Stab mit der Salpetersäure, mit der anderen den mit der Schwefelsäure nimmt und die Säuren zu dem Terpentinöl gießt, so wird man augenblicklich ein starkes Aufbrausen und einen dicken Rauch wahrnehmen, der sich alsbald mit einer schönen Flamme entzündet. Bringt man eine glühende Kohle auf die Oberfläche von sehr concentrirter Salpetersäure, so brennt jene mit großer Heftigkeit fort.

Salpetersaure Salze.

Die Salpetersäure giebt uns das erste Bild einer Säure, indem dieselbe nach der hinreichenden Verdünnung mit Wasser einen rein sauren Geschmack besitzt, die blaue Farbe des Lakmus in roth umändert und diese Eigenschaften verliert, wenn sie mit einer hinreichenden Menge eines basischen Körpers zusammen kommt, wo dann ein salpetersaures Salz entsteht. Diese Salze entstehen immer, wenn Salpetersäure mit einer Basis oder mit einem Metall in Berührung kommt, welches die Eigenschaft besitzt, von Salpetersäure oxydirt und dann von einem Ueberschuß derselben gelöst zu werden. Am vortheilhaftesten erhält man die salpetersauren Metallsalze aus den durch Glühen der Metalle an der Luft gebildeten Oxyden, weil dann eine geringere Menge Salpetersäure erforderlich ist. Hiervon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine gewisse Quantität Kupferfeile so lange an der Luft erhitzt, bis an der entstehenden schwarzen Masse keine Gewichtszunahme mehr stattfindet; bringt man dann dieses Kupferoxyd und eine andere Quantität Kupferfeile, die eben so viel an Gewicht beträgt, als die erste Quantität vor dem Glühen wog, jedes für sich nach und nach mit Salpetersäure in Berührung, bis Alles gelöst ist, so wird man zur Lösung des reinen Kupfers

$\frac{1}{3}$ Salpetersäure mehr nothwendig haben, als für das oxydirte Kupfer erforderlich ist, und die Lösung des letzteren ruhig von Statten gehen sehen, während die des metallischen Kupfers unter Entwicklung rother Dämpfe stattfindet. Die Ursache dieser Erscheinungen ist die, daß das metallische Kupfer erst einen Theil der Salpetersäure zersetzt und in ein Gas verwandelt, welches an und für sich farblos ist, in Berührung mit der Luft aber roth wird; das gebildete Oxyd löst sich dann in der unzersetzten Säure; nimmt man 93 Gran oder 3 Misch. Gew. Kupferfeile, so muß man zu deren Lösung 216 Gran oder 4 Misch. Gew. wasserfreie Salpetersäure haben; 1 Misch. Gew. der letzteren giebt 3 Misch. Gew. Sauerstoff an das Kupfer ab, wodurch 3 Misch. Gew. Kupferoxyd entstehen, die sich mit dem 3 Misch. Gew. unzersetzter Salpetersäure verbinden, und die zum Theil entsauerstoffte Salpetersäure entweicht als Salpetergas: in der Zeichensprache wird dieser Proceß kurz durch $3\,Cu + 4\,NO_5 = NO_2 + 3\,(CuO, NO_5)$ ausgedrückt. Nimmt man fertig gebildetes Kupferoxyd, so fällt die Zersetzung eines Theiles der Salpetersäure weg. Alle salpetersauren Salze zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen mit brennbaren Körpern verpuffen, eine Erscheinung, auf die wir bei dem wichtigsten salpetersauren Salze, dem Salpeter, zurückkommen.

Stickstoffoxydgas und salpetrige Säure.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle und brennbare Körper bemerkt man die Entwicklung rother Dämpfe; diese sind jedoch nicht als primäres Zersetzungsprodukt der Salpetersäure zu betrachten, sondern entstehen erst durch den Zutritt von Sauerstoffgas auf einen gasförmigen Körper, den wir Stickstoffoxydgas nennen. Man kann dieses Gas im reinen Zustand erhalten, wenn man in einer mit der Mündung unter Wasser befindlichen Retorte Kupferfeile oder eine zusammengedrückte oder zerschnittene Kupfermünze mit einer mäßig verdünnten Salpetersäure übergießt und die dabei sich entwickelnde Luftart erst dann aufsammelt, wenn sich in dem leeren Theile der Retorte keine rothen Dämpfe mehr zeigen; stürzt man in diesem Zeitpunkt eine mit Wasser gefüllte und in einer mit Wasser gefüllten Wanne

befindliche Flasche über die Oeffnung des Retortenhalses, so erhält man in derselben ein ganz farbloses Gas, welches auf 14 Gew. Th. Stickstoff nur 16 Gew. Th. Sauerstoff enthält und deßhalb aus 1 Misch. Gew. Stickstoff und 2 Misch. Gew. Sauerstoff besteht; seine chemische Bezeichnung ist NO_2. Dieses Gas hat die Eigenschaft, vermöge seines Sauerstoffgehaltes das Verbrennen gewisser Körper zu unterhalten, aber auch aus sauerstoffhaltigen Luftgemengen den Sauerstoff anzuziehen und in eine höhere Oxydationsstufe verwandelt zu werden. Bringt man eine bis zum Glühen erhitzte, an einem Drath befestigte Kohle in ein mit Stickstoffoxydgas gefülltes Glas, so hat man beinahe dieselbe lebhafte Verbrennung der Kohle, wie in reinem Sauerstoffgas und jenes wird dabei fast vollständig zersetzt, indem man in der Flasche nach stattgefundener Verbrennung Stickstoffgas und Kohlensäuregas neben wenig Stickstoffoxydgas findet. Läßt man hingegen zu einem sauerstoffhaltigen Luftgemenge, am besten zu atmosphärischer Luft, die in einer mit Wasser gesperrten Glocke befindlich ist, Stickstoffoxydgas in kleinen Portionen steigen, so wird man bei jeder zusteigenden Quantität in der unter der Glocke befindlichen Luft einen rothbraunen Rauch wahrnehmen, der alsbald wieder verschwindet; zugleich findet aber auch eine Luftverminderung statt, die bis zu einem gewissen Grad fortschreitet, bis nemlich eine zutretende Quantität Stickstoffoxydgas nicht mehr die rothbraunen Dämpfe verursacht; es ist in diesem Zeitpunkt der Sauerstoff der Luft verzehrt und nur Stickstoffgas hinterlassen worden. Man kann also das Stickstoffoxydgas zur Untersuchung der Luft auf ihren Sauerstoffgehalt verwenden, wenn man mit der Zulassung desselben sehr vorsichtig fortschreitet. Da jedoch hierbei leicht ein Ueberschuß von Stickstoffoxydgas zugebracht werden kann, so ist diese Probe nicht sehr zuverlässig. Das Stickstoffoxydgas wird jedoch in großer Menge von einer wässerigen Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls absorbirt und behält in dieser Lösung die Eigenschaft, den freien Sauerstoff zu absorbiren, weßhalb dieselbe zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes der atmosphärischen Luft benutzt wird, worauf wir in der folgenden Vorlesung zurück-

kommen werden. Die rothen Dämpfe, welche sich in dem eben beschriebenen Versuche oder bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle und brennbare Körper an der Luft bilden, sind das Produkt der Vereinigung des Stickstoffoxydgases mit einer neuen Quantität Sauerstoff und sind von saurer Natur, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man zu dem Wasser, über welchem sie sich gebildet haben, einen Streifen Lakmuspapier bringt, der alsbald davon roth gefärbt, später aber fast gänzlich gebleicht wird, da diese Säure wie die Salpetersäure auf den Farbstoff zerstörend wirkt. Diese Säure enthält auf 14 Gew. Th. Stickstoff 24 Gew. Th. Sauerstoff und besteht demnach aus 1 Misch. Gew. Stickstoff und 3 Misch. Gew. Sauerstoff, weßhalb ihre chemische Bezeichnung durch NO_3 und, da sie weniger Sauerstoff als die Salpetersäure enthält, ihre Benennung durch s a l p e t r i g e S ä u r e ausgedrückt wird. Sie verdichtet sich im wasserfreien Zustand erst bei einer sehr niedrigen Temperatur (bei — 20° C.) zu einer farblosen Flüssigkeit, löst sich aber in großer Menge in Wasser und auch in concentrirter Salpetersäure, mit letzterer die bereits oben erwähnte rothe rauchende Salpetersäure bildend, welche die Eigenthümlichkeit hat, beim Verdünnen mit Wasser erst grün, dann blau und zuletzt unter Entwicklung salpetriger Säure farblos zu werden. Ein Drittel des in der salpetrigen Säure enthaltenen Sauerstoffes ist nur sehr locker gebunden, weßhalb sie ein sehr kräftiges Oxydatiosmittel und namentlich von besonderer Wichtigkeit bei der Umänderung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure ist, worüber später ein Mehreres gesagt wird; sie kann selbst bei gewöhnlicher Temperatur verschiedene organische Verbindungen so energisch oxydiren, daß sich diese entzünden.

Stickstoffoxydulgas oder Lustgas.

Wenn man eine verdünnte Salpetersäure (Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. mit ihrem gleichen Gewicht oder etwas mehr Wasser vermischt) mit Zink in Berührung bringt, so findet unter Lösung des Zinks ebenfalls die Entwicklung einer Luftart statt, die aber nicht wie die beim Lösen des Kupfers in Salpetersäure auftretende an der Luft rothe

Dämpfe bildet, sondern sich mit derselben ohne irgend eine Erscheinung vermengt. Diese Luftart entsteht aus einem Theil der Salpetersäure auf die Weise, daß diese $\frac{4}{5}$ ihres Sauerstoffes an das Zink abgiebt und dabei salpetersaures Zinkoxyd entsteht, was sich durch das Schema $4\,Zn + 5\,NO_5 = 4\,(ZnO, NO_5) + NO$ ausdrücken läßt; die auftretende Luftart, welche auf 14 Gew. Th. Stickstoff 8 Gew. Sauerstoff, also die Hälfte weniger als das Stickstoffoxydgas enthält, heißt **Stickstoffoxydulgas**. Diese Verbindung kann man auch aus dem Stickstoffoxydgas erzeugen, wenn man dieses längere Zeit mit einer Auflösung von Schwefelkalium schüttelt oder längere Zeit mit angefeuchteter Eisenfeile in Berührung läßt, wobei durch Wegnahme des halben Sauerstoffgehaltes dieselbe Luftart zurückbleibt, die sich beim Lösen des Zinkes in verdünnter Salpetersäure entwickelt. Am merkwürdigsten ist jedoch das Auftreten des Stickstoffoxydulgases beim Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks, eines Salzes, welches wir noch in der heutigen Vorlesung kennen lernen werden, und das insbesonders zur Darstellung des Stickstoffoxydulgases benutzt wird, weßhalb wir später darauf zurückkommen. Das Stickstoffoxydulgas ist ebenfalls noch geeignet, das Verbrennen mehrerer Körper zu unterhalten und zeichnet sich insbesonders dadurch aus, daß es, während das Stickstoffoxydgas für das Athmen untauglich ist, sich einathmen läßt und nach größerem Genuß einen angenehmen Rausch verursacht, weßhalb es **Lustgas** genannt und vor mehreren Jahren in England als Berauschungsmittel angewendet worden ist.

Verhalten des Stickstoffes gegen Wasserstoff.

Der Stickstoff verbindet sich nicht unmittelbar mit dem Wasserstoff, sondern bloß im Moment des Freiwerdens beider Stoffe oder unter Gegenwart eines disponirenden Körpers. Wird Eisenfeile mit Kalihydrat erhitzt, so scheidet sich aus dem Wasser des letzteren unter Bildung von Eisenoxydul Wasserstoffgas ab; im Anfang der heutigen Vorlesung (s. S. 128) fanden wir, daß beim Erhitzen des Salpeters mit Eisen Stickstoffgas auftritt; verbindet man beide Versuche in der Weise, daß man ein inniges Gemenge von 101 Th.

Salpeter, 171 Th. Aetzkali und 224 Th. oder einer größeren Quantität Eisenfeile in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so oxydirt sich das Eisen sowohl auf Kosten der Salpetersäure im Salpeter, als auch durch das Wasser im Kalihydrat; es tritt aber dabei weder Stickstoffgas noch Wasserstoffgas auf, sondern beide Stoffe sind zu einer luftförmigen Verbindung zusammengetreten, die sich durch den eigenthümlichen, stechend urinösen Geruch auszeichnet. Man nennt diese Verbindung, welche aus 14 Gew. Th. aber 1 Misch. Stickstoff und 3 Gew. Th. oder 3 Misch. Gew. Wasserstoff besteht, demnach symbolisch durch NH_3 oder H_3N ausgedrückt wird, Ammoniak und kann seine Bildung auf die eben angegebene Weise durch das Schema:

Ammoniak.

101 Gew.Th. od. 1 Misch. Gew. Salpt. = { KO ——— 4KO; NO_5 { N, 5O } }
N + 3H = NH_3

171 Gew.Th. od. 3 Misch. Gew. Aetzkali = { 3 KO (→ 4KO); 3 Aq. { 3H, 3O } }
5O + 3O = 8FeO

224 Gew.Th. oder 8 Misch. Gew. Eisen = 8 Fe (→ 8FeO)

oder durch KO, NO_5 + 3 (KO, Aq) + 8 Fe = 4 KO + H_3 N + 8 FeO erklären. Diese Verbindung entsteht auch, wenn Wasserstoffgas und Stickstoffgas gleichzeitig über erwärmtes Bimsteinpulver oder Eisenoxyd strömen, nebst Wasser beim Leiten von Wasserstoffgas und der verschiedenen Stickstoffoxyde über erhitztem Platinschwamm und gleichzeitig mit Wasser und Salpetersäure beim Verpuffen eines Gemenges von Stickstoffgas und Sauerstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgas. In der größten Menge bildet es sich aber aus stickstoffhaltigen organischen Körpern, wenn diese der Fäulniß überlassen oder der trockenen Destillation unterworfen werden und diese beiden Processe sind insbesonders die Quellen, aus denen

Andere Bildungsweise.

man das Ammoniak und viele seiner Verbindungen, die eine verbreitete Anwendung haben, im Großen gewinnt. Unter den stickstoffhaltigen Substanzen, welche leicht in die Fäulniß übergehen, zeichnen sich besonders die organischen Bestandtheile des Harns aus; da nun dieser auch eine Flüssigkeit ist, und namentlich in bevölkerten Gegenden leicht in großen Massen aufgebracht werden kann, so wird er vorzugsweise oder fast allein dazu benutzt, um auf dem Wege der Fäulniß Ammoniak zu erzeugen. Es werden zur Aufsammlung des Harns an den zur Ablassung desselben bestimmten Orten, wie in Wirthshäusern, Versammlungsorten u. s. w. Fässer aufgestellt und täglich dieselben entleert, der gesammelte Urin aber in größeren Behältern sich selbst überlassen, wobei er, je nach der stattfindenden Temperatur mehr oder weniger rasch in Fäulniß übergeht d. h. seine stickstoffhaltigen Substanzen nehmen die Elemente des Wassers auf und es bildet sich Ammoniak, welches sich mit anderen Produkten verbindet. Der Harn nimmt mit dem Fortschreiten der Fäulniß einen immer mehr unangenehmen und zuletzt einen ziemlich stechenden Geruch an; ist die Fäulniß beendigt, so findet sich in der Flüssigkeit außer den ursprünglichen unorganischen Bestandtheilen eine Verbindung des Ammoniaks mit Kohlensäure in dem Wasser aufgelöst. Als die Quelle dieser Verbindung kann vorzugsweise der Harnstoff, welcher im gesunden menschlichen Harn der vorherrschende Bestandtheil ist, betrachtet werden, denn dieser ist in den einfachsten Zahlenverhältnissen ausgedrückt aus 6 Gew. Th. Kohlenstoff, 2 Gew. Th. Wasserstoff, 14 Gew. Th. Stickstoff und 8 Gew. Th. Sauerstoff oder aus 1 Misch. Gew. Kohlenstoff, 2 Misch. Gew. Wasserstoff, 1 Misch. Gew. Stickstoff und 1 Misch. Gew. Sauerstoff zusammengesetzt; bringt man hierzu noch die Elemente von 1 Misch. Gew. Wasser, die bei der Fäulniß aufgenommen werden, so hat man genau die Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks, denn

Darstellung der Ammoniakverbindungen; 1) aus Harn durch Fäulniß;

$$\begin{array}{l} CH_2\,NO \\ \underline{+H \quad\; O} \\ = C(H_3\;N)O_2 \text{ oder } H_3N,\ CO_2 \end{array}$$

Die Bildung des Ammoniaks bei der Fäulniß organischer Substanzen giebt uns das erste Bild einer Gattung chemischer Processe, welche im Allgemeinen Gährungsprocesse genannt und die dadurch hervorgerufen werden, daß organische Substanzen mit Wasser und einem in Zersetzung begriffenen Proteïnkörper (wie Eiweiß, Käsestoff u. s. w.) bei einer angemessenen Temperatur in Berührung kommen, wobei letzterer, der Proteïnkörper selbst oder seine Zersetzungsprodukte, nicht in die neue Verbindung mit eingehen, er vielmehr nur durch seine Gegenwart, also als Contaktsubstanz wie das Platin bei der Bildung des Wassers aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas wirkt.

Die Flüssigkeit wird in dem Zustand, wie er sich nach beendigter Fäulniß darstellt, schon zu mancherlei Zwecken verwendet, bei denen man die Wirkung des Ammoniaks hervortreten lassen will, wie z. B. zum Waschen der Wolle und des Tuches, beim Alaunsieden u. s. w. Ihre weitere Reinigung und Verwendung zur Darstellung anderer Ammoniakverbindungen wird auf folgende Weise ausgeführt: sie wird fürerst in Wärmpfannen und dann in einen großartigen Destillationsapparat gebracht und hierin bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt, das aus einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak bestehende Destillat aber in großen Fässern mit 10 % Gyps vermischt und damit so lange in fortwährender Bewegung gelassen, bis eine Probe der hellen und filtrirten Flüssigkeit beim Vermischen mit Salpetersäure nicht mehr aufbraust; durch die Vermischung des Destillates mit Gyps, welcher schwefelsaurer Kalk ist, wird nemlich kohlensaurer Kalk als ein unlöslicher Körper und schwefelsaures Ammoniak als ein lösliches Salz gebildet; letzteres verträgt die Temperatur des siedenden Wassers und eine noch höhere, ohne Ammoniak zu verlieren oder sich zu verflüchtigen, während das kohlensaure Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil seines Ammoniaks verliert und in höherer sich verflüchtigt; es kann demnach die Lösung des auf die obige Weise erhaltenen schwefelsauren Ammoniaks verdunstet werden, ohne einen Verlust zu erleiden, und sie wird nach dem Absetzen und Auswaschen des kohlen-

sauren Kalks in bleiernen Pfannen bis zu einem spec. Gewicht von 1,13 eingedampft und dann mit einer hinreichenden Quantität Kochsalz vermischt; hierbei findet wiederum ein Austausch der Bestandtheile beider Salze statt, indem das Kochsalz, welches wir uns vor der Hand als eine Verbindung von Natron mit Salzsäure denken wollen, seine Salzsäure an das Ammoniak abgiebt und dagegen die Schwefelsäure des Ammoniaksalzes aufnimmt, also salzsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron entstehen, welches letztere beim Erkalten der Flüssigkeit zum großen Theil auskrystallisirt und durch weiteres Verdunsten der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit und Abkühlen möglichst entfernt wird; setzen sich endlich auf der Oberfläche der heißen Flüssigkeit Krystalle von salzsaurem Ammoniak ab, so bringt man jene in hölzerne mit Blei ausgefütterte Pfannen zur vollständigen Abkühlung und die hierbei abgeschiedenen Krystalle auf in hölzerne Rahmen eingespannte Tücher, damit die Mutterlauge, welche durch weiteres Verdunsten eine nochmalige Krystallisation von salzsaurem Ammoniak giebt, ablaufen kann; die Krystallmasse wird dann gedörrt und zur Entfernung des Glaubersalzes (und anderer feuerbeständigen Körper) in thönernen Kesseln mit gußeisernen Helmen weiter erhitzt, wobei sich das reine salzsaure Ammoniak verflüchtigt und an dem kalt gehaltenen Helm wieder zu großen Kuchen verdichtet, welche von den anhängenden Eisentheilen durch Abhobeln befreit und unter dem Namen Salmiak in den Handel gebracht und zur Darstellung anderer Ammoniaksalze verwendet werden.

2) aus verschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen durch trockene Destillation.

Bei der Erhitzung stickstoffhaltiger organischer Körper in verschlossenen Räumen äußert der Stickstoff eine große Verwandtschaft zu dem in den organischen Körpern enthaltenen Wasserstoff und es bildet sich dabei (in manchen Fällen eine nicht unbedeutende Quantität) Ammoniak, welches ebenfalls mit verschiedenen anderen Produkten der Erhitzung verbunden auftritt. Man kann sich leicht von der Bildung des Ammoniaks bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper überzeugen, wenn man Hornspäne in eine kleine Retorte bringt, diese mit einem Verdichtungsapparat

verbindet, welcher in einem mit kaltem Wasser gefüllten Glase befindlich ist, und dann den Retorteninhalt anfangs gelinde, später stärker und so lange erhitzt, bis sich aus der Retorte nichts mehr entwickelt und deren Inhalt sich vollkommen in eine kohlige Masse verwandelt hat, auch aus der Oeffnung einer an dem Verdichtungsapparat angesetzten Gasleitungsröhre keine Luftart mehr entweicht, die sich durch einen brennenden Körper entzünden läßt. Nimmt man nach dem Erkalten den Apparat aus einander, so wird man in der Kugel der Verdichtungsvorrichtung eine in zwei Schichten getrennte Flüssigkeit, in der Röhre nach der Retorte zu aber eine braune salzartige Masse finden, die neben einem besonderen brenzlichen auch den stechenden Geruch des Ammoniaks hat und diesen in viel stärkerem Grade zeigt, wenn man sie mit gebranntem Kalk vermischt; sie besteht der Hauptsache nach aus kohlensaurem Ammoniak. Bei der Bereitung der Thierkohle, des Blutlaugensalzes, des Theers, Leuchtgases und mehrerer anderer Substanzen aus stickstoffhaltigen Körpern wird im Großen so viel kohlensaures Ammoniak gebildet, daß die Gewinnung desselben als Nebenprodukt und Umwandlung in andere Ammoniakverbindungen von großem Vortheil ist. Man läßt deßhalb die bei der trockenen Erhitzung organischer Substanzen auftretenden Dämpfe und Gasarten durch eine Reihe von Fässern gehen, die durch Röhren mit einander in Verbindung stehen; die Dämpfe verdichten sich je nach ihrer Natur in den verschiedenen Fässern, während die Gasarten aus dem letzten Fasse entweichen und, da sie brennbarer Natur sind, meist durch eine Röhre nach dem Feuerraum geleitet werden, um hier als Heizmaterial zu dienen. Sind die Fässer gehörig mit den Produkten der trockenen Erhitzung angefüllt, so wird das in ihnen enthaltene feste kohlensaure Ammoniak herausgenommen und die Flüssigkeit in ein großes Gefäß abgelassen, woselbst sich nach einiger Ruhe das brenzliche Oel oben ansammelt und dann abgeschöpft wird. Da die Salzsäure jetzt zu ungemein billigen Preisen zu erhalten ist, so umgeht man meist die Behandlung der kohlensauren Ammoniakflüssigkeit mit Gyps und die der entstehenden schwefelsauren Ammoniakflüssigkeit mit Kochsalz und sättigt die wässerige Flüssigkeit nebst dem festen

kohlensaurem Ammoniak mit Salzsäure, wobei unter Freiwerden von Kohlensäure sogleich salzsaures Ammoniak entsteht; die neutrale Flüssigkeit wird abgedampft, wobei sich noch eine Portion Oel abscheidet, das abgeschöpft werden muß, und nach gehöriger Concentration der Krystallisation überlassen, die hierbei, so wie beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge erhaltene Krystallmasse aber fürerst in einer Darrstube so weit erhitzt, daß sich das noch anhängende Oel zum Theil verflüchtigt, zum Theil zersetzt, hierauf wieder mit der gehörigen Menge Wasser übergossen, die Lösung einige Zeit mit thierischer Kohle gekocht, dann durch Tücher geseihet und endlich der Krystallisation überlassen; die getrockneten Krystalle kommen entweder als solche oder in Zuckerhutform zusammengepreßt in den Handel oder werden ganz auf die bereits angeführte Weise der Sublimation unterworfen.

Darstellung des reinen Ammoniaks.

Aus dem auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Salmiak wird immer das Ammoniak dargestellt, indem man jenen mit Kalk vermischt der Erhitzung unterwirft; schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Zersetzung des Salmiaks ein, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man zu dem geruchlosen Salmiak den ebenfalls geruchlosen Kalk mischt, wo augenblicklich der stechende Geruch des Ammoniaks hervortritt. Will man dieses für sich darstellen, so bringt man das Gemenge von gleichen Theilen Salmiak und Kalkpulver in eine kleine Retorte, setzt an deren Hals eine ∫förmig gebogene Glasröhre, deren Mündung in einer Schale unter Quecksilber befindlich ist, erhitzt den Inhalt der Retorte durch eine Weingeistlampe und stürzt, nachdem eine Zeit lang die Erhitzung stattgefunden hat, um die atmosphärische Luft entweichen zu lassen, über die Mündung der Glasröhre eine andere weitere und mit Quecksilber angefüllte Röhre, in welcher sich nun das Ammoniak als ein luftförmiger und farbloser Körper ansammelt. In dieser Form hat aber das Ammoniak keine allgemeinere Anwendung, außer etwa als belebendes Riechmittel und zur Neutralisation von saueren Dämpfen, zu welchen Zwecken es schon hinreichend ist, den Salmiak mit dem Kalk zu vermengen und das Gemenge zum

Eigenschaften.

beliebigen Gebrauch in einem verschlossenen Glas aufzubewahren. Das Ammoniak hat die Eigenschaft, bei einem sehr starken Druck und in niedriger Temperatur in eine tropfbare Flüssigkeit verwandelt zu werden, die jedoch mit der Aufhebung des Druckes und bei stattfindender Temperaturerhöhung wieder die ursprüngliche Form annimmt, also auch nicht für die gewöhnliche Verwendung brauchbar ist. Das Ammoniak wird jedoch in sehr großer Menge vom Wasser absorbirt und dieses nimmt jenes so schnell auf, daß in mit Ammoniak gefüllte Räume das Wasser mit derselben Schnelligkeit eintritt, als in einen luftleeren Raum, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die mit dem Ammoniak gefüllte Röhre unterhalb des Quecksilbers mit dem Daumen verschließt, unter Wasser bringt und hier wieder öffnet, wo das Wasser bis an die Decke der Röhre springen und in dieser Höhe stehen bleiben wird, wenn das Ammoniak frei von atmosphärischer Luft war; 1 Maß eiskaltes Wasser kann gegen 600 Maß Ammoniakgas (oder 2 Gewichtsth. des ersteren 1 Gewichtsth. des letzteren) aufnehmen. Man kann diese Lösung, die Ammoniakwasser oder wegen ihrer Darstellung aus Salmiak gewöhnlich Salmiakgeist genannt wird, auf die Weise darstellen, daß man die Gasleitungsröhre durch eine rechtwinkelige ersetzt, deren äußeres Ende in ein zu ⅔ mit Wasser gefülltes und mit kaltem Wasser umgebenes Glas bis auf den Grund führt und den Inhalt der Retorte durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt. Sobald durch das frei werdende Ammoniak alle atmosphärische Luft aus der Retorte getrieben worden, wird das zu dem Wasser tretende Ammoniakgas gänzlich und mit einem klappernden Ton, bedingt durch das rasche Zusammenschlagen der Wasserwände jeder einzelnen Gasblase, so wie auch unter Wärmeentwicklung aufgenommen; beobachtet man dabei die Flüssigkeit in dem inneren Glase bei durchfallendem Licht, so wird man von der Mündung der Gasleitungsröhre aus ein fortwährendes Aufsteigen einer das Licht in anderer Weise brechenden Flüssigkeit wahrnehmen, welche Erscheinung dadurch bedingt ist, daß die Lösung des Ammoniakgases in Wasser specifisch leichter als das reine Wasser ist und sich nach oben begiebt, wo sich

Darstellung des Ammoniakwassers.

die gesättigste Lösung ansammelt. Es ist deßhalb nothwendig, daß die Gasleitungsröhre bis auf den Grund des Wassers geführt werde, um dem austretenden Ammoniakgas immer das wenigst gesättigte Wasser darzubieten; sobald aber jenes durch die Flüssigkeit entweicht, wird das Glas durch ein neues mit Wasser gefülltes ersetzt und die Erhitzung des Retorteninhaltes so lange fortgesetzt, als noch die Absorption von Gas durch das Geräusch wahrnehmbar wird, worauf man rasch die Gasleitungsröhre zu heben hat. Die Erhitzung des Retorteninhaltes muß überhaupt immer gleich stark unternommen werden, weil bei einem Sinken einerseits eine Verdichtung des Ammoniakgases stattfindet, wodurch schon die Flüssigkeit bestimmt wird, in der Gasleitungsröhre in die Höhe zu steigen, anderseits aber, wenn das Wasser nur wenig mit Ammoniak gesättigt ist, doch Wasser durch seine große Begierde, Ammoniak aufzunehmen, nach der Retorte gezogen wird und, da diese trocken erhitzt wird, durch den plötzlichen Temperaturwechsel ein Zersprengen derselben veranlaßt würde. Dieses Zurücktreten, welches oft bei der größten Vorsicht nicht vermieden werden kann, wird durch Einsetzung sog. Sicherheitsröhren beseitigt; ein hiermit versehener Apparat, welcher zur Darstellung größerer Mengen von Ammoniakwasser dient, ist folgender: Ein geräumiger Glaskolben wird in das Sandbad eines Ofens eingesetzt und mit einem feuchten Gemenge von gleichen Theilen Salmiakpulver und gelöschtem Kalk zu $\frac{4}{5}$ angefüllt, der Kolben mit einem zweimal durchbohrten Kork verschlossen, in der einen Bohröffnung eine trompetenförmig gebogene Trichterröhre (als Sicherheitsröhre), in der anderen aber eine zweischenkelige Gasleitungsröhre eingesetzt, durch welche letztere der Kolben mit einer kleinen dreihalsigen Flasche, diese durch eine zweischenkelig gebogene Gasleitungsröhre mit einer größeren dreihalsigen Flasche und diese durch eine andere zweischenkelig gebogene Gasleitungsröhre mit einer gleich großen verbunden, die beiden Flaschen aber in ein weiteres Gefäß gesetzt werden, um hier mit kaltem Wasser umgeben werden zu können; der ausgehende Schenkel der Gasleitungsröhren endigt immer etwas unter dem zum Einsetzen dienenden Kork, der eingehende hingegen muß jedesmal bis auf den

Grund der Flasche gesetzt sein. Da der Apparat durch die verschiedenen Gasleitungsröhren etwas unbequem und leicht zerbrechlich wird, so ist es zweckmäßiger, die einzelnen Gasleitungsröhren in der Mitte mittels einer Feile durchzuschneiden, die scharfen Schnittflächen durch Erhitzen vor der Löthrohrflamme abzurunden und durch einen umgewickelten und fest gebundenen Caoutchoucstreifen wieder zu verbinden, wodurch eine gewisse Beweglichkeit des Apparates herbei geführt und die Gefahr des Zerbrechens vermindert wird. Ist nun der Apparat auf die eine oder andere Weise zusammengesetzt, so wird in die erste kleinere Flasche nur sehr wenig Wasser gegeben, jede der beiden größeren aber zu $\frac{2}{3}$ davon angefüllt und in die mittlere Oeffnung derselben mittels eines durchbohrten Korkes eine enge, an beiden Seiten offene Glasröhre so eingesetzt, daß sie bis unter den Spiegel der Flüssigkeit etwa eine Linie tief reicht. Nun wird der Inhalt des Kolbens (durch in den Feuerraum des Ofens nach und nach zuzulegende glühende Kohlen) langsam erhitzt, worauf alsbald die Entwicklung von Ammoniakgas eintritt. Dieses geht erst in die kleinere Flasche, wo es, wenn das Wasser damit gesättigt ist, seine Verunreinigungen absetzt und gleichsam gewaschen nach der größeren kommt. Ist auch hier das Wasser gesättigt, so geht es durch dieses nach der zweiten großen Flasche und, wenn es auch hier nicht mehr aufgenommen wird, kann an diese eine Gasleitungsröhre gesetzt werden, um das entweichende Gas nach einer anderen mit Wasser versehenen Flasche zu leiten, was jedoch nur dann stattfindet, wenn die Gewichtsmenge des zu zersetzenden Salmiaks zu groß zu dem in den mittleren Flaschen enthaltenen Wasser ist (man rechnet für den gewöhnlichen Gebrauch auf jedes Pfund Salmiak im Kolben 2 Pfund Wasser in der Absorptionsflasche). Die Erhitzung muß zuletzt bis zum Glühen des Sandbadbodens gesteigert und so lange fortgesetzt werden, bis durch die in der ersten Flasche enthaltene Flüssigkeit keine Gasblasen mehr gehen. Der Zweck der in die mittleren Oeffnungen eingesetzten offenen Röhren, welche mit der Zunahme der Flüssigkeit auch immer höher gehoben werden müssen, damit sie immer nur wenig unter dem Wasserspiegel ragen, ist der, daß, wenn in einer der Flaschen ein luftverdünnter

oder luftleerer Raum entstehen sollte, dieser nicht durch Zurückziehen von Flüssigkeit aus dem benachbarten Gefäß, sondern durch eindringende atmosphärische Luft in gewöhnliche Spannung gebracht wird; die trompetenförmig gebogene Röhre, welche in der Biegung so viel Wasser enthält, daß diese vollständig dadurch verschlossen ist, wirkt in zweifacher Beziehung als Sicherheitsröhre, indem das Wasser bei einer plötzlichen Verdünnung des Luftraumes im Kolben nach der Kugel gezogen wird und den Eintritt atmosphärischer Luft gestattet, bei zu starkem Druck von innen aber, z. B. durch Verstopfung der Gasleitungsröhre, den Austritt gewährt, indem das Wasser nach dem Trichter gehoben wird. — Man fragt, auf welche Weise wird die Entwicklung des Ammoniaks aus dem Salmiak durch den Kalk bedingt? Die richtige Antwort ist hier noch schwierig, wird aber unten (s. S. 152) gegeben werden; nach der älteren, doch von Manchen noch gehuldigten Annahme, daß der Salmiak aus salzsaurem Ammoniak besteht, ist die Antwort auf diese Frage die, daß der Kalk aus dem Salmiak (H_3N, ClH) die Salzsäure anzieht und in salzsauren Kalk verwandelt, das Ammoniak aber in Freiheit gesetzt wird, wie man sich durch die Formel

$$CaO + H_3N,\ ClH = CaO,\ ClH + H_3N$$

versinnlichen kann; diese Annahme über den Ammoniakentwicklungsproceß ist jedoch eine falsche, da wir im strengen Sinn keine salzsauren Salze kennen.

Eigenschaften des Ammoniakwassers.

Das erhaltene Ammoniakwasser hat den stechenden Geruch des Ammoniaks im höchsten Grade, zeichnet sich aber noch dadurch aus, daß es die Eigenschaften der gewöhnlichen basischen Oxyde, nemlich den ätzenden Geschmack, die alkalische Reaction und die Fähigkeit, Säuren zu neutralisiren, uns im deutlichsten Grad anzeigt, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man dasselbe mit mehr Wasser verdünnt, um den Geschmack und die Reaction auf Pflanzenfarben zu prüfen, und eine andere kleine Quantität nach und nach mit Salpetersäure vermischt, wobei ein Punkt eintritt, in welchem nicht allein die angeführten Eigenschaften des Ammoniak-

Ammoniaksalze.

wassers, sondern auch die der Salpetersäure gänzlich verschwunden sind. Dampft man diese neutrale Flüssigkeit in gelinder Wärme ab, so wird ein weißer krystallinischer Körper zurückbleiben, was weder bei der Salpetersäure, noch beim Ammoniakwasser der Fall ist; erhitzt man diesen mit wässeriger Phosphorsäure in einer kleinen Retorte mit Vorlage, so wird Salpetersäure überdestilliren, und bringt man ihn mit Kalk zusammen, so wird man augenblicklich den stechenden Geruch des Ammoniaks wieder wahrnehmen, also ist die in dem festen Körper gebundene Säure durch eine andere Säure, die gebundene Basis durch eine andere austreibbar und dieser daher in seiner Zusammensetzung als ein gewöhnliches Salz zu betrachten. Man kann, da in den Salzen der Sauerstoffsäuren auch die Basis ein sauerstoffhaltiger Körper sein muß, dieses mit dem Ammoniak aber nicht der Fall ist, die Frage stellen, wie hier eine Salzbildung möglich ist; die Antwort soll zugleich Aufschluß über die wahre Natur der Zersetzung der Ammoniakverbindungen geben. Das Ammoniak ist nemlich als solches (H_3N) gar keine Basis; obgleich es mit mehreren wasserfreien Sauerstoffsäuren Verbindungen eingeht, so unterscheiden sich dieselben doch wesentlich von den Sauerstoffsalzen; enthält hingegen das Ammoniak Wasser oder wirkt eine wasserhaltige Sauerstoffsäure auf wasserfreies Ammoniak, so bilden sich unter Aufnahme der Elemente von 1 Mischungsgew. Wasser die Ammoniaksalze, die, wenn wir die Säure mit Ac. bezeichnen, der Formel H_3N, HO, Ac entsprechend zusammengesetzt sind. Ohne diese Wasserelemente kann kein Ammoniaksalz bestehen und es läßt sich, da sonst alle Sauerstoffsalze ihr gebundenes Wasser unter gewissen Bedingungen entlassen, ohne eine andere Veränderung zu erleiden, annehmen, daß die Wasserelemente nicht als Wasser, sondern in einer anderen Weise in den Ammoniaksalzen gebunden enthalten seien. Die Verbindungen des Ammoniaks mit den sog. Wasserstoffsäuren, welche ohne Gegenwart von Wasser entstehen können, haben in ihren physischen und chemischen Eigenschaften so viel Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Salzzeuger mit den Metallen, daß man sie nicht als wasserstoffsaure Ammoniaksalze,

Constitution der Ammoniaksalze.

sondern jenen Verbindungen analog zusammengesetzt, z. B. den Salmiak nicht als salzsaures Ammoniak (H_3N, ClH), sondern als das Chlorid eines besonderen Körpers und dieses also als H_4N, Cl betrachten muß. Bringt man aber zu 1 Mischungsgew. Ammoniak (H_3N) die Elemente von 1 Mischungsgew. Wasser (HO), so hat man eine dem Chlorid entsprechende Verbindung, d. h. in derselben ist das Chlor durch Sauerstoff vertreten und ihre Zusammensetzung wird durch H_4N, O ausgedrückt. Die Verbindung H_4N ist demnach ein zusammengesetztes, den Metallen ähnliches Radikal, welches man Ammonium, sein Oxyd Ammoniumoxyd, dessen Salze Ammoniumoxydsalze, seine Verbindung mit Chlor Ammoniumchlorid u. s. w. genannt hat. Dieses Ammonium ist zwar für sich noch unbekannt, aber es muß den metallischen Körpern beigerechnet werden, nicht allein wegen der Analogie seiner Verbindungen mit den entsprechenden Metallverbindungen, sondern auch deßhalb, daß man es mit Quecksilber zu einem metallartigen Körper verbinden kann. Bringt man nemlich Natronmetall mit einem Ueberschuß von Quecksilber in einer engen Röhre durch schwache Erwärmung zur chemischen Verbindung und wirft das erkaltete Amalgam (so heißt jede Verbindung des Quecksilbers mit einem anderen Metall) in concentrirte Salmiaklösung, welche sich auf einer flachen Schale befindet, so wird das Amalgam darin fast um das 100fache seines ursprünglichen Volumens aufschwellen und sich in eine knetbare metallische Masse verwandeln; diese Masse zerfällt alsbald wieder in gleiche Mischungsgewichte oder in 2 Raumtheile Ammoniakgas und 1 Raumth. Wasserstoffgas mit Hinterlassung von reinem Quecksilber und ist also eine Verbindung von diesem mit dem erwähnten Ammonium. Durch die Annahme dieses zusammengesetzten Radikals, das gar nicht vereinzelt dasteht, sondern ein Analogon mit dem später bekannt werdenden Cyan ist, werden alle die oben erwähnten Zersetzungen der Ammoniakverbindungen in klares Licht gesetzt. So entsteht aus dem kohlensauren Ammoniak oder Ammoniumoxyd durch Digestion mit schwefelsaurem Kalk kohlensaurer Kalk und schwefelsaures Ammoniumoxyd (H_4NO, CO_2 + CaO, SO_3 = CaO, CO_2 +

Ammonium.

Erklärung der Zersetzung der Ammoniakverbindungen.

H_4NO, SO_3) und aus letzterem durch Behandlung mit Kochsalz schwefelsaures Natron und Ammoniumchlorid ($H_4NO, SO_3 + NaCl = NaO, SO_3 + H_4NCl$); letzteres, aber nicht salzsaures Ammoniak, entsteht auch beim Sättigen des kohlensauren Ammoniaks mit Salzsäure, indem sich deren Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Ammoniumoxydes zu Wasser, ihr Chlor aber mit dem Ammonium zu Ammoniumchlorid verbindet und die Kohlensäure abgestoßen wird ($H_4NO, CO_2 + HCl = HO + H_4NCl + CO_2$). Die Entwicklung des Ammoniaks aus dem Salmiak durch Kalk wird auf die Weise erklärlich, daß das im Kalk enthaltene Metall mit dem Chlor, dessen Sauerstoff aber mit 1 Mischungsgew. Wasserstoff des Ammoniums zu Wasser verbindet und das Ammoniak abgestoßen wird, was sich kurz durch $H_4NCl + CaO = CaCl + HO + H_3N$ erklären läßt. Zufolge dieser Ansicht von der metallischen Beschaffenheit des Ammoniums werden wir dessen Verbindungen bei den ihnen verwandten Alkalien beschreiben und hier nur noch auf das salpetersaure Salz, als einer Verbindung, von der wir oben (s. S. 138 ff.) bei dem Stickstoffoxydulgas sprachen, zurückkommen, um dessen Darstellung im Großen und seine Verwendung zur Darstellung des erwähnten Gases zu beschreiben.

Anwendung: als Fällungsmittel und Reagens;

Die basische Natur des in Wasser gelösten Ammoniaks macht dieses aus verschiedenen Gründen zu einem Gegenstand von großem technischen Interesse. Es ist ein sehr gebräuchliches Fällungsmittel für die meisten in Säuren gelösten basischen Oxyde, da es in seiner Verwandtschaft zu den Säuren nur den reinen und erdigen Alkalien nachsteht; es löst auch mehrere Oxyde, wenn diese frisch gefällt sind, und mehrere andere Verbindungen, weßhalb es sehr häufig als Reagens und Scheidungsmittel benutzt wird. Giebt man z. B. in eine Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes Ammoniakwasser in kleinen Portionen, so wird anfangs ein schön hellblauer Niederschlag entstehen, welcher jedoch bei weiterem Zusatz von Ammoniakwasser wieder verschwindet, dagegen aber die Flüssigkeit schön lasurblau wird; diese Wirkung des Ammoniaks auf Kupfersalze benutzt man, um gelöstes Kupfer in Substanzen aufzufinden, die zum Speisen oder Trinken dienen und wegen dieser

Verunreinigung schädlich wirken. So findet sich z. B. in solchem Branntwein meist etwas von einem Kupfersalz gelöst, welcher in unreinen kupfernen Gefäßen abgezogen worden ist; ein solcher Branntwein giebt mit einigen Tropfen Ammoniak eine mehr oder minder stark hervortretende lasurblaue Färbung und diese wird bei Spuren von Kupfer merkbar. Giebt man zu einer Lösung des schwefelsauren Zinkoxydes in der obigen Weise Ammoniakwasser, so wird erst ein weißer Niederschlag auftreten, später aber dieser wieder verschwinden und die Flüssigkeit farblos bleiben. Setzt man nun zu der lasurblauen Flüssigkeit des Kupfers und zu der farblosen des Zinks tropfenweise Salpetersäure, so wird in einem gewissen Zeitpunkt der hellblaue Niederschlag des Kupfers und der weiße des Zinks wieder hervortreten, indem der zur Lösung nöthige Ueberschuß von Ammoniak durch die Salpetersäure gesättigt wird; bei noch größerem Zusatz der Säure verschwindet dann auch dieser Niederschlag. Bringt man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul Ammoniakwasser, so wird man einen weißlichgrünen Niederschlag erhalten, welcher sich aber nicht im geringsten in einem Ueberschuß vom Ammoniakwasser löst, jedoch an der Luft braun wird. Durch dieses Verhalten des Ammoniaks gegen die drei genannten Metallsalze, die unter den Namen Kupfer-, Zink- und Eisenvitriol bekannt sind und häufig gebraucht werden, läßt sich eine gegenseitige Verunreinigung derselben leicht erkennen; so ist der Kupfervitriol oft eisenhaltig, was man dadurch ermittelt, daß seine Lösung mit überschüssigem Ammoniakwasser vermischt nicht vollkommen hell wird, sondern nach einiger Zeit einen bräunlichen Niederschlag absetzt; dieselbe Erscheinung findet man an eisenhaltigem Zinkvitriol; der Eisenvitriol ist häufig kupfer- oder zinkhaltig und giebt im ersteren Fall in seiner Lösung mit überschüssigem Ammoniak eine hellblaue, in letzterem Fall eine farblose Flüssigkeit über den Niederschlag, welche durch wenig Salpetersäure entweder hellblau oder weiß gefällt wird. Das Ammoniakwasser wird auch zur Erkennung verschiedener anderer Verbindungen angewendet. Hat man z. B. die Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilber-

oxydul vor sich und vermischt jede derselben mit Kochsalzlösung, so erhält man überall weiße Niederschläge, die sich durch den Anschein nur sehr wenig unterscheiden; gießt man aber dann auf die von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen befreiten Niederschläge Ammoniakwasser, so wird man ganz verschiedene Erscheinungen wahrnehmen: der in der Bleiauflösung gebildete Niederschlag wird nemlich etwas gelblich und mehr voluminös werden, der in der Silberlösung gebildete aber gänzlich verschwinden und zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen, dagegen der in der Quecksilberlösung entstandene in eine grauschwarze pulverige Substanz verwandelt werden.

in der Technik;

Das Ammoniakwasser ist aber auch in technischer Beziehung ein höchst wichtiger Gegenstand. Es eignet sich besonders zur Fällung derjenigen Oxyde, die als Malerfarben benutzt werden und zwar aus folgenden Gründen. Für's Erste ist eine weit geringere Menge wasserfreies Ammoniak nöthig, als Kali oder Natron, denn sein Mischungsgewicht ist 17, das des Natrons 32 und das des Kalis 47, welche Zahlen bei der Verbindung oder Zersetzung die Aequivalente sind; für's Andere ist das Auswaschen nicht so genau auszuführen, wenn die getrockneten Niederschläge geglüht werden, indem sich die vorhandenen Ammoniaksalze verflüchtigen, was mit den übrigen Alkalisalzen nicht der Fall ist; für's Dritte endlich, und insbesonders deßhalb, kann die Flüssigkeit nach der Fällung ungemein leicht wieder auf reines Ammoniak benutzt werden, indem man sie in einem passenden Destillirapparat mit der hinreichenden Menge Kalk erhitzt und die Dämpfe durch einen kräftigen Kühlapparat nach einer Vorlage mit wenig Wasser leitet, worin sich das von dem übergehenden Wasser noch nicht verdichtete Ammoniak löst. Diese Vortheile sind zu beachtenswerth, als daß sie mit Stillschweigen übergangen werden sollten, und können den Technikern nicht genug empfohlen werden, wenn sie mit Nutzen arbeiten wollen. Bei solchen Substanzen, die in einem Ueberschuß von Ammoniakwasser löslich sind, muß während der Fällung vorsichtig verfahren werden, damit nicht

zu viel von dem Fällungsmittel zugesetzt wird; man erkennt dieses jedoch leicht durch das Verhalten des Ammoniaks gegen Pflanzenfarben, namentlich durch die blaue Färbung des gerötheten Lakmuspapieres, welche Eigenschaft das Ammoniak auch noch in der Verbindung mit basischen Oxyden hat.

als Reinigungsmittel.

Das Ammoniakwasser löst, wie die übrigen alkalischen Laugen (Kali und Natron) verschiedene in Wasser unlösliche organische Körper, welche gegen Basen einen säureartigen Charakter haben. Solche Körper sind der Schweiß der Schafwolle, der menschliche Schweiß, welcher sich in den Kleidungsstücken verdichtet und durch gleichzeitige Aufnahme von Staub Flecken verursacht, und noch verschiedene andere Körper, durch welche Kleidungsstücke häufig verunreinigt werden. Diese Körper lösen sich in Ammoniakwasser und können durch dasselbe aus den Kleidungsstücken entfernt werden; die übrigen Alkalien würden eben so anwendbar sein, wenn sie nicht auf die Körper thierischen Ursprungs, wie z. B. auf Seide, Wolle, Horn, Leder u. s. w. selbst auch lösend, also zerstörend wirkten. Das Ammoniak kann zur Reinigung derartiger Gegenstände im ziemlich verdünnten Zustand angewendet werden und wirkt dann noch in kurzer Zeit, ohne des Reibens, Klopfens und dergl. zu bedürfen. Man braucht auf 1 Quart Wasser nur 3 bis 4 Loth Ammoniakwasser, wie man es in jeder Apotheke unter dem Namen Salmiakgeist erhält, und läßt den zu reinigenden Gegenstand, der von der Flüssigkeit vollkommen bedeckt werden muß, $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter öfterem Umwenden damit in Berührung, worauf man ihn herausnimmt, abtröpfeln läßt und in weichem Wasser ausspült, ohne ihn hier wie bei dem Einweichen in dem ammoniakalischen Wasser zu ringen. Wie kräftig und rasch eine derartige Reinigung ausgeführt werden kann, davon kann man sich schnell überzeugen, wenn man ein anscheinend noch reines, doch längere Zeit am bloßen Körper getragenes schwarzes seidenes Halstuch in eine Mischung von $\frac{1}{2}$ Quart Wasser und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Loth Salmiakgeist legt; alsbald wird sich das Wasser schmutzig färben und an einzelnen Stellen des Tuches graue

Streifen sichtbar werden, die aus den Staubtheilen bestehen, welche durch die Lösung der schweißigen Theile bloßgelegt worden sind und sich nun leicht mit reinem Wasser abspülen lassen. Die dunkelfarbige Flüssigkeit kann, wenn sie noch ammoniakalisch riecht, zur Reinigung anderer Gegenstände gebraucht und endlich wieder dadurch nutzbar gemacht werden, daß man sie mit etwas gelöschtem Kalk vermischt und öfters umschüttelt, wobei, wie bei den gewöhnlichen Ammoniaksalzen, das von der organischen Substanz gebundene Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt wird und jene mit dem Kalk zu einer meist unlöslichen Verbindung zusammentritt, welche nebst dem überschüssigen Kalk und den aufgeschwemmten staubigen Theilen nach einiger Zeit zu Boden sinkt. — Mit lebhaften Pflanzenfarben versehene Stoffe erleiden mitunter bei der Reinigung mit dünnem Ammoniakwasser eine Farbenveränderung, die aber meist mittels Eintauchen in reinen Essig beseitigt und die ursprüngliche Farbe wieder hervorgerufen wird. Uebrigens wendet man das Ammoniak schon längst zum Reinigen der rohen Wolle an, indem man diese behufs des Entschweißens mit gefaultem Harn behandelt, der, wie angeführt worden ist, kohlensaures Ammoniak enthält, welches auch noch, wenn auch in schwächerem Grade, reinigend wirkt. Ein dünnes Ammoniakwasser kann auch zum Reinigen von Oelgemälden und anderen Oelanstrichen benutzt werden; auch werden durch dasselbe die auf Kleidungsstücken durch Bespritzen mit Säuren hervorgerufenen Flecken beseitigt, wenn an den Stellen nicht bereits eine Zerstörung des Farb- oder Kleiderstoffes verursacht worden ist.

Düngkraft des Ammoniaks.

Das Ammoniak und dessen Salze haben einen großen Einfluß auf den Ertrag des Ackerbodens, indem sie es besonders sind, welche den zur Ausbildung gewisser Pflanzenbestandtheile nothwendigen Stickstoff dem Boden und aus diesem der Pflanze zuführen. Es ist deßhalb nothwendig, den Ackerboden und jedes andere zu bebauende Landstück von Zeit zu Zeit mit ammoniakhaltigen Substanzen oder mit solchen Körpern zu vermischen, die mit der Zeit Ammoniak geben. Solche ammoniakhaltigen Substanzen sind die

verschiedenen Düngerarten, die einen gewissen Grad der Zersetzung, die Fäulniß, durchgegangen sind und dann in den Ackerboden eingepflügt oder untergegraben werden. Da sich aber bei der Fäulniß nur kohlensaures Ammoniak bildet, welches sich leicht verflüchtigt, so kann ein Mist bei warmer Witterung alles Ammoniak und dadurch seine Hauptwirkung verlieren; um diesem Verluste vorzubeugen, ist es schon hinreichend die Düngerhaufen von Zeit zu Zeit mit Gypspulver zu vermischen oder mit schwacher Schwefelsäure zu besprengen, um schwefelsaures Ammoniak entstehen zu lassen, welches sich nicht an der Luft verflüchtigt. Ist der Ackerboden sehr reich an Humussäure, so ist es zweckmäßiger, diesen mit einer Düngerart zu bestellen, die vorzüglich reich an kohlensayrem Ammoniak ist, wie z. B. die sog. Mistjauche; das kohlensaure Ammoniak hat nemlich die Eigenschaft, die Humussäure aufzulösen und, bei Gegenwart von Kalk, in Kohlensäure zu verwandeln, wodurch noch insbesonders die Vegetation sehr gesteigert wird. In Ackerboden, wo ein Thierkörper oder einzelne Theile desselben eingegraben worden sind, ist durch in diesen stattfindende Fäulniß eine reiche Quelle von Ammoniak geboten und solche Stellen, wie z. B. Schlachtfelder, zeichnen sich gegen nebenliegende durch die Kraft der darauf stattfindenden Vegetation aus.

Salpetersaures Ammoniak.

Es ist bereits (s. S. 149.) angeführt worden, daß das Ammoniak in einem gewissen Grad mit Salpetersäure vermischt eine neutrale Flüssigkeit und diese beim Verdunsten einen salzartigen Körper giebt; wir nennen diesen, welcher die Elemente des Ammoniaks, des Wassers und der Salpetersäure in sich vereinigt hält, s a l p e t e r s a u r e s A m m o n i a k oder zufolge der oben (S. 150. ff.) entwickelten Theorie s a l p e t e r s a u r e s A m m o n i u m o x y d und stellen ihn auf die angegebene Weise oder durch Sättigen des kohlensauren Ammoniaks mit Salpetersäure dar. Das Ammoniak kann vermöge seiner Flüssigkeit, weßhalb es auch f l ü c h t i g e s A l k a l i genannt wird, sich ungemein leicht mit Säuren verbinden und entweicht aus seiner wässerigen Lösung zu in der Nähe stehenden Säuren, dabei, wenn diese selbst

flüchtiger Natur sind, einen weißen Rauch bildend, welcher das Produkt der Verbindung beider Körper, ein Ammoniaksalz ist und mittels einer flüchtigen Säure als Probe auf die Gegenwart von Ammoniak und mittels dessen als Probe auf die Gegenwart einer flüchtigen Säure betrachtet wird. Bringt man z. B. einen mit Salpetersäure benetzten Glasstöpsel in einen Raum, worin sich durch Fäulniß viel Ammoniak entwickelt, wie z. B. in Pferdeställen, Abtritten u. s. w. oder in die Nähe eines Gemenges von Kalk und Salmiak, so wird sich augenblicklich vom Stöpsel aus ein weißer Rauch bilden. Man benutzt dieses Verhalten, um das Ammoniak aus Räumen, wo es lästig fällt, zu entfernen, indem man an verschiedene Stellen flache Schalen mit einer verdünnten Säure, am besten Salzsäure, aufstellt und die Flüssigkeit, wenn sie durch das Ammoniak gesättigt worden ist, als Salmiaklösung benutzt und durch neue Säure ersetzt. Hingegen benutzt man aber auch wieder das Ammoniak, um saure und schädliche Dämpfe zu beseitigen, wie z. B. Blausäuredämpfe, Chlorgas und dergl. durch das Ammoniak neutralisirt und unschädlich gemacht werden. Man kann sich leicht überzeugen, wie schnell das Ammoniak sowohl als solches, wie auch in seiner wässerigen Lösung nach den Säuren übergeht, wenn man in eine flache Schale eine Quantität Ammoniakwasser gießt, über diese mittels eines gläsernen Dreifußes eine Schale mit Salpetersäure stellt und diese auf einem Teller stehende Vorrichtung mit einer Glocke überstürzt. Alsbald wird sich der innere Raum mit weißen Dämpfen anfüllen und nach ein bis zwei Tagen, wenn hinreichende Salpetersäure vorhanden war, aller Ammoniakgeruch verschwunden sein und sich dagegen in der Schale, in welche die Säure gegeben worden war, weiße prismatische Krystalle vorfinden oder durch langsames Verdunsten der darin enthaltenen Flüssigkeit erhalten werden. Diese Krystalle sind salpetersaures Ammoniak, dessen Zusammensetzung durch die Formel H_4NO, NO_5 ausgedrückt wird; betrachtet man dieses Salz als etwas Ganzes, so erhält man $H_4N_2O_6$, was wiederum als eine Verbindung von 2 Misch. Gew. Stickstoffoxydul ($=2NO$) und 4 Misch. Gew. Wasser ($=4HO$) betrachtet werden kann. Merkwürdiger Weise zerfällt auch

das salpetersaure Ammoniak in diese beiden Körper, wenn es für sich der Erhitzung unterworfen wird, und man benutzt es daher auch hauptsächlich nur zur Darstellung der erwähnten Gasart. Man verfährt dabei, wenn man das Gewicht des auftretenden Wassers bestimmen und das Stickstoffoxydulgas zum Einathmen benutzen will, auf folgende Art: man giebt in eine vollkommen reine kleine Retorte $1\frac{1}{3}$ Loth oder 320 Gran reines krystallisirtes salpetersaures Ammoniak, verbindet den Hals der Retorte mittels eines durchbohrten Korkes oder eines Caoutchoucstreifens mit einem kleinen gläsernen Kühlapparat, setzt diesen in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glas, bringt an den anderen Schenkel des Kühlapparates eine *S*förmig gebogene Gasleitungsröhre und setzt an deren äußeren Schenkel mittels eines durchbohrten Korkes in die Oeffnung eines mit einem Hahn versehenen Mundstückes, an welchem eine zusammengedrückte Blase befestigt ist. Man erhitzt dann den Inhalt der Retorte vorsichtig durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Schmelzen und schwachen Sieden, wobei die Zersetzung beginnt, und unterhält diese Temperatur so lange, bis der Inhalt der Retorte gänzlich verschwunden ist. Während dessen bemerkt man in der Kugel des Kühlapparates eine Verdichtung von Wasser und zugleich die Aufschwellung der Blase. Wiegt man nach beendigter Zersetzung den abgetrockneten Kühlapparat wieder, so wird man finden, daß er ohngefähr um 144 Gran zugenommen hat, in die Blase sind gegen 240 Kubikzolle oder ohngefähr so viel, wie 6 Weinflaschen fassen, Gas eingetreten, welches 88 Gran wiegt, eine Quantität, die hinreichend ist, um den Berauschungsversuch damit anzustellen. Man verschließt nach beendigtem Proceß sogleich den Hahn des Mundstückes, bringt dieses an den Mund, nachdem man die bereits eingeathmete Luft ausgestoßen hat, öffnet nun den Hahn und athmet das in der Blase enthaltene Stickstoffoxydulgas ein, so aber, daß dabei nicht durch die Nase atmosphärische Luft eingesogen wird. Das Stickstoffoxydulgas wird von den Laugen aufgenommen, ohne daß eine Ausathmung nöthig wäre. Sobald man das Bedürfniß des Einathmens hat, befriedigt man dieses nur aus der

in der Blase enthaltenen Luft, bis der Rausch eintritt, der jedoch nicht lang andauernd ist und bei manchen Individuen die Lust zu Thätlichkeiten erweckt. — Das salpetersaure Ammoniak verhält sich gegen erhitzte brennbare Körper wie die übrigen salpetersauren Salze, indem der Sauerstoff der Salpetersäure jene oxydirt; da nun das salpetersaure Ammoniak keine feuerbeständigen Bestandtheile enthält so benutzt man es, um schwer einzuäschernde Brennstoffe schnell zu verbrennen und durch das Gewicht der zurückbleibenden Asche den relativen Werth der Heizkraft zu bestimmen.

Verbindungen des Stickstoffes mit anderen Elementen.

Der Stickstoff verbindet sich mittelbar oder im Moment seines Freiwerdens mit verschiedenen nichtmetallischen und metallischen Stoffen; die meisten dieser Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie ungemein leicht und gewöhnlich unter heftigen Explosionen zersetzt werden, weßhalb ihre Darstellung gefährlich ist. Wir werden später auf einige dieser Verbindungen, welche minder gefahrvoll sind, zurückkommen, um die leichte Zersetzbarkeit derselben zu zeigen.

Zehnte Vorlesung.

Ueber die atmosphärische Luft und die allgemeinen Eigenschaften der Luftarten.

Körperlichkeit der atmosphärischen Luft.

Es sind bekannte Erscheinungen, daß beim Umlegen einer gefüllten Flasche die darin enthaltene Flüssigkeit anfangs nur in einem unsicheren Strahl abfließt und fortwährend von der Oeffnung aus nach innen Blasen steigen, bis die Flüssigkeit so weit abgeflossen, daß zwischen ihrer Oberfläche im Flaschenhals und dessen oberer Decke ein Zwischenraum befindlich, wo sie dann in einem reinen bogenartigen Strahl abläuft; oder daß beim Aufsetzen eines Trichters, dessen äußere Wand genau in die Oeffnung einer Flasche paßt, die durch jenen in die Flasche zu bringende Flüssigkeit nur langsam abläuft und fortwährend Blasen in dem Trichter in die Höhe steigen, oder auch, wenn die Mündung

des Trichters sehr eng ist, die Flüssigkeit gar nicht aus demselben abläuft, während beim Heben des Trichters, so daß ein Zwischenraum zwischen der äußeren Wand des Trichters und der inneren der Flasche vorhanden ist, die Flüssigkeit so rasch und ohne Aufsteigen von Blasen abläuft, daß die Oberfläche derselben in der Mitte eine trichterförmige Vertiefung bildet. Eine andere hierher gehörende Erscheinung ist die, daß in einen eingeschlossenen Raum, der an einer Stelle eine dehnbare Wand hat, nur so viel Flüssigkeit gebracht werden kann, als die Raumvermehrung durch die Dehnbarkeit der Wand möglich macht. Spannt man über einen weiten Glascylinder, der an der Seite des Bodens mit einer knieförmigen Tubulatur versehen ist, einen dehnbaren Körper z. B. eine dünne Platte Caoutchouc oder ein Stück Thierblase mit einer Schnur so fest über, daß eine ebene Fläche gebildet wird, befestigt dann mittels eines durchbohrten Korkes in die Tubulatur ein Trichterrohr und gießt dann Wasser durch dasselbe, so wird dieses eine Zeitlang einfließen und das Caoutchouc oder die Thierblase ausgedehnt werden, aber ein Punkt eintreten, bei welchem das Wasser nicht mehr nachfließt, obgleich in dem Cylinder ein leerer Raum wahrnehmbar ist. Diese drei Erscheinungen zeigen uns, daß dem aus- oder einfließenden Körper ein Widerstand geleistet wird; was aber Widerstand leistet, muß selbst ein Körper sein, der uns zwar hier nicht sichtbar wird, aber sich durch das Auftreten der Blasen und die Ausdehnung des Caoutchoucs oder der Thierblase kund giebt. Dieser Widerstand leistende unsichtbare Körper ist es, welcher unsere Erde umgiebt und dieselbe mit einer ohngefähr 10 geographische Meilen hohen Schicht bedeckt, welche die Atmosphäre oder der Dunstkreis der Erde, im Besonderen aber atmosphärische Luft genannt wird. Da Alles, was körperlich ist, Gewicht hat, so muß auch die atmosphärische Luft Gewicht haben und hiervon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine mit einem Hahn versehene Glaskugel genau abwiegt, dann an die Luftpumpe schraubt und, so viel es diese gestattet, auspumpt; bringt man dann die verschlossene Glaskugel wieder

Gewicht der Luft.

auf die Wage, so wird man finden, daß ein Theil des zuvor nöthigen Gewichts entfernt werden muß, um das Gleichgewicht herzustellen. Da jedoch die atmosphärische Luft nicht total aus einem geschlossenen Raume durch die Luftpumpe entfernt werden kann, sondern nur eine mehr oder minder starke Verdünnung derselben stattfindet, so kann man nicht, wenn der Rauminhalt der Glaskugel auch bekannt ist, aus dem erhaltenen Gewichtsverlust auf die Gewichtsmasse der von der Glaskugel zu fassenden atmosphärischen Luft schließen, sondern man muß zuvor den Grad der Verdünnung der Luft, d. h. die Raummenge ermitteln, welche in der Glaskugel zurückgeblieben ist. Dieses geschieht sehr leicht auf die Weise, daß man den Hahn der ausgepumpten Kugel unter ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser öffnet, wo dann wegen einer alsbald zu entwickelnden Ursache dieses in demselben Raumverhältniß in die Kugel hineindringt, als die Luft herausgepumpt worden war. Man bestimmt dann die Raummenge des eingedrungenen Wassers und erhält in dem Resultat den Ausdruck der Raummenge der atmosphärischen Luft für den beim Auspumpen stattgefundenen Gewichtsverlust. Faßt z. B. die Glaskugel 200 Kubikzolle, wiegt sie im lufterfüllten Zustand 2376 Gran, nach dem Auspumpen aber nur 2309½ Gran, und treten beim Oeffnen unter Wasser 175 Kubikzolle Wasser in die Kugel, so zeigt uns dieses an, daß die ausgepumpten 175 Kubikzolle Luft 66½ Gran, 100 Kubikzolle also 38 Gran wiegen; demnach ist die atmosphärische Luft gegen 760 mal leichter als Wasser, da von diesem 100 Kubikzolle 28800 Gran wiegen.

Ermittlung des specifischen Gewichts der Luftarten.

Alle Gasarten, die wir bereits kennen gelernt haben, theilen mit der atmosphärischen Luft die Körperlichkeit und die Schwere, nur letztere in mehr oder minder starkem Grade und man bestimmt meist aus deren Verschiedenheit gegen die der atmosphärischen Luft das spec. Gewicht oder die Eigenschwere derselben, was bei den gewöhnlichen Gasarten auf die Weise geschieht, daß eine mit zwei Hähnen versehene Glaskugel, deren Rauminhalt genau ermittelt ist, gewogen und daß von der Gewichtsmasse das Gewicht der in ihr enthaltenen atmosphärischen Luft abgezogen und dann jene mit

einem Apparat in Verbindung gesetzt wird, in welchem die trockene Gasart entwickelt wird oder enthalten ist, deren spec. Gewicht bestimmt werden soll. Dann werden die beiden Hähne geöffnet und der Gasart freier Durchgang gegeben, wodurch die atmosphärische Luft verdrängt wird; nach einiger Zeit wird nach dem Verschließen der Hähne die Kugel gewogen und hierauf wieder an dem Entwicklungsapparat in offene Verbindung gebracht, was so oft wiederholt wird, bis sich die Gewichtsmasse in den beiden letzten Proben gleich zeigt; aus der Differenz des Gewichtes der atmosphärischen Luft und der geprüften Gasart wird das spec. Gewicht der letzteren erhalten. Hat man z. B. eine doppelhähnige Glaskugel von 200 Kubikzoll Inhalt 2376 Gran schwer gefunden, so müßte von dieser Summe das Gewicht der 200 Kubikzolle atmosphärische Luft, also $2 \times 38 = 76$ Gran abgezogen werden; füllt man nun die Kugel auf die angegebene Weise mit Sauerstoffgas an, so wird man als endliches Gewichtsresultat 2382 Gran und, da $76 : 84 = 1,00 : 1,105 \ldots$ ist, 1,105 als spec. Gewicht für das Sauerstoffgas erhalten, was ziemlich mit den genauesten darüber angestellten Versuchen stimmt.

Druck der Luft.

Vermöge ihres Gewichtes kann sich die atmosphärische Luft (so wie überhaupt jede Gasart) trotz ihrer ungemeinen Beweglichkeit nicht in dem ganzen Himmelsraum verbreiten, sondern wird von der Erde angezogen und übt auf dieselbe einen solchen Druck aus, als wenn diese mit einer 28 pariser Zoll hohen Schicht Quecksilber oder 32 Fuß hohen Schicht Wasser bedeckt wäre, d. h. die atmosphärische Luft kann einer 28 Zoll hohen Säule Quecksilber oder 32 Fuß hohen Säule Wasser das Gleichgewicht halten. Wenn man eine gegen 30 Zoll lange sog. Barometerröhre mit Quecksilber anfüllt, mit dem Finger verschließt und umgestürzt unter dem in einer Schale enthaltenen Quecksilber wieder öffnet, so wird man in der Röhre ein augenblickliches Fallen des Quecksilbers bis auf eine gewisse Höhe wahrnehmen; setzt man dann einen in pariser Zolle eingetheilten Maßstab so an, daß er gerade die Oberfläche des Quecksilbers in der Schale berührt, so wird man finden, daß, je nach Oertlichkeit und atmosphä-

rischen Verhältnissen, die Höhe der Quecksilbersäule zwischen 26 bis 28½ Zoll betragen wird, was uns anzeigt, daß der Druck der atmosphärischen Luft auf das in der Schale enthaltene Quecksilber gleich ist dem Gewicht der in der Röhre enthaltenen Quecksilbersäule. Die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre wird also bestimmt durch den einseitigen Druck der atmosphärischen Luft; wird dieser einseitige Druck aufgehoben, z. B. durch Abbrechen des oberen Theiles der Röhre, so sinkt auch das Quecksilber in dieser bis zur Oberfläche des äußeren Quecksilbers, indem nun die atmosphärische Luft auf inneres und äußeres Quecksilber einen gleichen Druck ausübt.

Barometer. Apparate der eben beschriebenen Art werden zur Bestimmung des Luftdruckes benutzt und heißen Barometer oder Luftschweremesser, im gemeinen Leben auch Wettergläser, weil der hohe Stand der Quecksilbersäule auf beständiges trockenes Wetter, der niedrige Stand aber auf regnerische, stürmische Witterung schließen läßt. In den Niederungen Deutschlands wird der mittlere Luftdruck durch eine Quecksilbersäule von 28 Zoll Höhe ausgedrückt; in höheren Gegenden aber wird dieser immer geringer und deßhalb die Quecksilbersäule im Barometer immer tiefer. Dieser geringere Druck in höheren Gegenden wird aber nicht allein durch die kleinere Luftsäule, sondern auch noch dadurch bedingt, daß die atmosphärische Luft als ein höchst beweglicher Körper auf sich selbst einen Druck ausübt, der sich um so stärker, je tiefer und um so weniger, je höher die Luft ist, zeigt und deßhalb der unserer Erde am nächsten gelegene Theil weit dichter, d. h. von größerer Eigenschwere, als der in höheren Regionen befindliche ist. Man kann sich von dieser verschiedenen Dichte der Luft leicht durch ein Paar Beobachtungen überzeugen: bemerkt man sich nemlich an einem leicht transportablen Barometer die Höhe der Quecksilbersäule genau und verschließt eine leere Flasche mittels eines Korkes, in welchem eine zugeschmolzene Glasröhre befindlich ist, und steigt mit beiden Vorrichtungen auf einen hohen Thurm oder Berg, wo jedoch in Beziehung auf letzteren Versuch kein Unterschied in der Temperatur mit dem niedrig gelegenen Orte stattfinden darf, so wird man an dem Barometer einen niedrigeren

Stand der Quecksilbersäule wahrnehmen und aus der Flasche beim Umstürzen in ein mit Wasser gefülltes Gefäß und Abbrechen der Glasröhre Luftblasen emporsteigen sehen. Kehrt man den Versuch um, indem man die Flasche auf dem Berge oder Thurme mit einem Kork und zugeschmolzener Glasröhre verschließt und dann in der Tiefe letztere unter Wasser abbricht, so wird man auch die entgegengesetzte Erscheinung, nemlich ein Einsteigen von Wasser in die Flasche wahrnehmen. Der verschiedene Stand der Quecksilbersäule im Barometer an verschieden hoch liegenden Orten läßt sich sehr gut zur Ermittlung der Höhe eines Ortes benutzen; die auf diese Weise anzustellenden Messungen werden barometrische Höhenmessungen genannt und gewähren eine große Sicherheit, wenn sie mit gehöriger Genauigkeit ausgeführt worden sind.

Es ist bereits aus der achten Vorlesung (s. S. 104 f.) bekannt, daß, wenn bei der Verwandlung des Wassers in Dampf durch äußere Erhitzung die in dem leeren Theile des Gefäßes enthaltene Luft ausgetrieben und die Oeffnung durch einen gut schließenden Stempel verschlossen wird, bei der Wegnahme der Weingeistlampe und bei der Abkühlung ein Nachdrücken des Stempels stattfindet und daß dieses eine Folge des äußeren oder einseitigen Luftdruckes ist. Wenn man Wasser in einem Glaskolben, welcher durch eine mittels eines durchbohrten Korkes befestigten Gasleitungsröhre mit Wasser in Verbindung steht, bis zum Kochen erhitzt und hierin einige Zeit erhält, so wird nach der Entfernung des Heizmaterials bei der Abkühlung das Wasser durch die Gasleitungsröhre nach dem Glaskolben strömen, indem hier ein luftleerer Raum entsteht und der Luftdruck nur einseitig auf das äußere Wasser wirkt, dieses also in diesem Fall den Stempel im vorigen Versuch ersetzt. Dieselbe Erscheinung findet immer da statt, wo die atmosphärische Luft aus einem eingeschlossenen Gefäß, welches mit Wasser oder mit einer anderen Flüssigkeit in Verbindung steht, durch Erhitzung ausgetrieben worden ist oder wenn andere Gasarten, welche in gewissen Flüssigkeiten löslich sind, mit diesem in Verbindung stehen. Um diesen

Sicherheitsröhren. einseitigen Druck, welcher bei vielen chemischen Operationen eintritt und ein Zurücksteigen der Flüssigkeiten veranlaßt, zu beseitigen, bedient man sich der sog. Sicherheitsröhren. Aendert man die vorige Vorrichtung in der Weise ab, daß man in den durchbohrten Kork noch eine enge, an beiden Enden offene Glasröhre einsetzt, so tritt nach dem Erhitzen und Wiederabkühlen nicht Wasser durch die Gasleitungsröhre zurück, sondern atmosphärische Luft durch die zweite Röhre in den Kolben. Eine andere Art von Sicherheitsröhre besteht aus einer zweischenkeligen Gasleitungsröhre, an der in der Mitte eine erst nach unten und dann nach oben gebogene und mit einer Kugel versehene Röhre angeschmolzen und in der unteren Biegung mit Wasser oder irgend einer anderen Flüssigkeit versehen wird; tritt hier ein einseitiger Druck ein, so hebt die nachdrückende Luft die Flüssigkeit bis in die Kugel und dringt dann hier durch nach dem luftverdünnten oder luftleeren Raum.

Luftpumpe. Eins der wichtigsten Instrumente, um den Druck der Luft zu zeigen, ist die Luftpumpe; eine für die meisten chemischen Zwecke und unten angeführten Versuche hinreichende besteht aus einem messingenen, gut ausgeschliffenen und calibrischen Cylinder, welcher der Stiefel genannt wird, in welchen genau ein mit einer Stange versehener Stempel oder Kolben paßt; ein an dem Cylinder befindlicher Schraubenhahn dient theils zum Ausstoßen der Luft, theils zum Anschrauben anderer Apparate; durch einen zweiten Schraubenhahn und durch eine am Ende aufwärts gebogene Metallröhre steht das Innere des Cylinders mit einer auf einer ebenen Metallscheibe stehenden Glasglocke in Verbindung. Die ganze Vorrichtung wird durch Bänder und eine Schraube auf einem Tisch befestigt. Will man aus der Glocke die Luft entfernen oder vielmehr so viel als möglich verdünnen, so setzt man jene, nachdem ihr Rand mit Talg bestrichen worden ist, auf die Scheibe oder den Teller fest auf, schließt den mit der äußeren Luft in Verbindung stehenden Hahn, öffnet den zweiten Hahn, hebt den Stempel, schließt den zweiten Hahn, öffnet den ersten, stößt den Stempel nieder, schließt wiederum den ersten Hahn, öffnet den zweiten,

hebt den Stempel und fährt mit dieser Manipulation so lange fort, bis der Stempel beim Loslassen mit Heftigkeit wieder niederspringt. Versucht man nun, die Glocke von dem Teller abzunehmen, so wird dies nicht gelingen, indem die äußere Luft einen einseitigen Druck ausübt, der für jeden Quadratfuß Oberfläche gleich ist der Kraft von 20 Centnern. Dieser Druck wird an den sog. Magdeburger Halbkugeln recht wahrnehmbar. Diese bestehen nemlich aus zwei gleichen, mit breiten Rändern versehenen und ganz dicht an einander passenden Halbkugeln, von denen jede mit einem Handgriff und die eine mit einem Hahn versehen ist, dessen Schraube in den Schraubengang des Luftpumpenhahnes paßt. Bestreicht man die Ränder vor dem Zusammensetzen mit etwas Talg und drückt und reibt beide Halbkugeln dicht an einander, so werden dieselben schon mit einer gewissen Kraft an einander gezogen; schraubt man aber die Vorrichtung an den Hahn der Luftpumpe und pumpt die Luft auf die oben angeführte Weise aus, bis der Stempel der Luftpumpe mit Gewalt wieder niederspringt, so hat man die Luft in einer Vorrichtung, die vielleicht 2 Quadratfuß Oberfläche hat, so weit verdünnt, daß zum Auseinanderreißen derselben, wenn man die Vorrichtung aufhängt, das Gewicht mehrerer 100 Pfunde nothwendig ist. Dieser Versuch wurde vor 200 Jahren durch Otto v. Guericke, Bürgermeister in Magdeburg, auf dem Regensburger Reichstage vor Ferdinand III. und vielen deutschen Fürsten und Edlen mit ein Paar Halbkugeln angestellt, zu deren Auseinanderreißung die Kraft mehrerer Pferde nothwendig war, was allgemeine Bewunderung erregte und erregen mußte, da man damals noch nicht die Kraft des einseitigen Luftdruckes kannte. So brauchen ein Paar Halbkugeln von 2 Fuß Durchmesser an einander gesetzt und mit einer großen kräftigen Luftpumpe entleert, ganz abgesehen von der Wirksamkeit der Adhäsion, wenigstens 250 Centner Kraft, um aus einander gerissen zu werden. Nur die Form der Halbkugeln verhindert ihr Zusammendrücken durch diese Kraft, da diese nur gleichförmig von allen Seiten wirkt. Deßhalb müssen auch die Vorrichtungen, unter denen die Luft verdünnt werden soll, eine convexe Form haben; würde man z. B. aus einem Metall-

Magdeburger Halbkugeln.

cylinder, der mit einer dicht aufsitzenden Glasplatte verschlossen und auf dem Teller einer kräftigen Luftpumpe aufgesetzt ist, die Luft entfernen, so kann bei gehöriger Luftverdünnung durch das Gewicht der auf der Glasplatte lastenden Luftsäule jene zerschmettert werden. Schwache Proben von der Kraft des einseitigen Luftdruckes kann man in folgenden zwei Versuchen zeigen. Bringt man unter die Glocke der Luftpumpe eine halb aufgeblasene, aber fest zugebundene Blase und pumpt auf die angegebene Weise die Luft aus, so wird sich die Blase immer mehr ausdehnen und zuletzt, wenn der übrige Theil des Glockenraumes sehr luftverdünnt geworden ist, zerspringen. Setzt man auf den Teller der Luftpumpe eine Flasche, welche zur Hälfte mit Wasser angefüllt und mittels eines luftdicht sitzenden durchbohrten Korkes mit einer an beiden Seiten offenen Glasröhre versehen ist, stürzt darüber eine Vorrichtung, welche aus einer kurzen Glocke und in deren Oeffnung mit einer weiten, starken, luftdicht eingesetzten, oben zugeschmolzenen Glasröhre besteht, und entleert hierauf den Raum unter dieser Glocke auf die oben angegebene Weise, so wird bald die in der Flasche eingeschlossene Luft zufolge des einseitigen Druckes mit einer solchen Gewalt auf das Wasser drücken, daß dieses durch die enge Röhre hindurch wie ein Springbrunnen in die Höhe getrieben wird. Ganz dieselbe Erscheinung kann man auch hervorbringen, wenn man in die aufrecht stehende, mit der engen Röhre versehene Flasche mit starker Kraft Luft einbläst; die eingeschlossene Luft wird dadurch dichter als die äußere und treibt nach der Entfernung des Mundes das Wasser so lange in einem Strahl heraus, bis äußere und innere Luft gleiche Dichtigkeit haben. Aendert man die Vorrichtung in der Weise um, daß man in eine Flasche, welche etwa zur Hälfte mit Wasser angefüllt ist, mittels eines durchbohrten Korkes eine bis an den unteren Theil desselben gehende enge, an beiden Seiten offene Glasröhre luftdicht einsetzt und dann mit voller Kraft hinein bläst, so wird beim schnellen Umstürzen der Flasche das Wasser mit einer gewissen Gewalt und eben so viel heraus getrieben, als Luft hinein geblasen worden ist. Man benutzt eine derartige Vor-

richtung als Spritzflasche, um auf dem Filter verbreitete feste unlösliche Körper nach einem Punkt zusammen zu spülen.

Barometerprobe.

Die Wirksamkeit der Luftpumpe wird durch das Barometer erforscht, da, wie bereits aus dem früher Gesagten bekannt ist, die Quecksilbersäule in derselben um so tiefer steht, je schwächer der Luftdruck ist; man bringt ein passendes Barometer, das jedoch nicht die ganze Länge zu haben braucht, auf den Teller der Luftpumpe, stürzt eine mit einer weiten, zugeschmolzenen Glasröhre versehene Glocke darüber und pumpt so lange aus, bis die Quecksilbersäule nicht mehr fällt; aus der Höhe derselben kann der Grad der Luftverdünnung berechnet werden. Durch kräftige Luftpumpen, an denen zuweilen auch für die Barometerprobe ein besonderer Teller angebracht ist, muß die Quecksilbersäule im Barometer bis auf die Höhe von 1 Linie reducirt werden können.

Temperaturwechsel beim Ausdehnen u. Zusammenpressen der Luft.

Die Ausdehnung der Luft ist mit Temperaturerniedrigung, das Zusammenpressen mit Temperaturerhöhung verbunden, was sich dadurch nachweisen läßt, daß man eine hinreichend weite Barometerröhre zu $\frac{4}{5}$ mit Quecksilber anfüllt, dann ein kleines, sehr empfindliches Thermometer hinein giebt, die Röhre mit dem Finger verschlossen unter Quecksilber stürzt, den Finger wegnimmt und dann die Röhre nieder- und aufwärts biegt, wo bei jedesmaligem Niederbiegen, das mit einer Verdichtung der eingeschlossenen Luft verbunden ist, ein Steigen der Temperatur an dem Thermometer, bei dem Aufwärtsbiegen aber, wobei die Luft verdünnt wird, eine Temperaturerniedrigung wahrnehmbar ist. Auffallender wird dieser Temperaturwechsel, wenn man in eine tubulirte, mit einem Kork zu verschließende und mit einem Hahn versehene Glaskugel einige Tropfen Wasser giebt, dann die Vorrichtung an den Hahn der Luftpumpe setzt und Luft in dieselbe hinein preßt und hiermit so lange fortfährt, als ohne Gefahr der Zersprengung der Glaskugel thunlich ist; hierbei wird durch die in der Kugel stattfindende Temperaturerhöhung eine Portion Wasserdunst von der Luft aufgenommen; schließt man den Hahn der Glaskugel, schraubt dieselbe ab und sucht dann

durch Andrücken mit dem Daumen den Kork zu lockern, so wird dieser alsbald mit Gewalt hinweg geworfen und sowohl an der Oeffnung, als auch und besonders im Innern der Glaskugel ein wogender Nebel sichtbar werden, der nur durch die von der stattgefundenen plötzlichen Luftausdehnung abhängigen Temperaturerniedrigung bedingt ist. Die Temperatur kann durch starkes rasches Zusammenpressen der Luft bis zur Feuerentwicklung gesteigert, aber auch durch rasches Verdünnen bis zum Gefrieren des Wassers erniedrigt werden und beide Eigenschaften sind von allgemeinerem Interesse, da sie einerseits als Feuerzeug, anderseits zur Bereitung von Eis benutzt werden. Das auf das Zusammenpressen der Luft basirte Feuerzeug heißt das pneumatische Feuerzeug und besteht aus einem unten verschlossenen, calibrischen Metallcylinder, welcher ohngefähr 4 — 6 Zoll lang und $\frac{1}{2}$ Zoll im Lichten ist, und aus einem Stempel, an welchem ein kleiner Haken sich befindet; befestigt man an diesem ein kleines Stück Feuerschwamm und stößt dann den Stempel mit voller Kraft in den Cylinder, so wird man beim Herausnehmen den Schwamm entzündet finden, wozu jedoch einige Uebung erforderlich ist. Wird statt des Metallcylinders ein starker Glascylinder genommen, so kann man, besonders im Dunkeln, bei diesem Experiment eine deutliche Lichtentwicklung wahrnehmen. Die Verwandlung des Wassers in Eis beim raschen Ausdehnen der Luft wird zum Theil durch Entziehung derjenigen Wärme bedingt, welche das Wasser bei der Dampfbildung, die durch Luftausdehnung besonders beschleunigt wird, aufnimmt und gelingt überhaupt nur mit größeren Luftpumpen. In einer Luftpumpe der beschriebenen Art wird man unter der Glocke befindliches Wasser beim raschen Auspumpen nur um einige Grade abkühlen können.

Mariotte'sches Gesetz.

Durch den äußeren Luftdruck wird das Volumen einer jeden, durch eine Flüssigkeit abgesperrten Gasart bestimmt und die Veränderlichkeit selbst durch ein höchst einfaches Gesetz, welches nach seinem Entdecker das Mariotte'sche Gesetz genannt wird, ausgedrückt. Es steht nemlich der Raum, der irgend eine Luftart in ihrem beweglichen Zustand

einnimmt, in umgekehrtem Verhältniß zu dem Druck der Luft, d. h. er ist um so größer, je geringer der Luftdruck, und um so kleiner, je größer letzterer ist; 100 Maß bei gewöhnlichen Luftdruck gemessenes Gas nehmen bei dem doppelten Luftdruck 50, bei dem vierfachen 25, beim halben 200, bei ein Viertel Luftdruck 400 Maß ein. Dieses verschiedene Raumverhältniß der Gasarten bei verschiedenem Luftdruck muß bei den Raum- und Gewichtsbestimmungen derselben berücksichtigt werden; der Stand der Quecksilbersäule im Barometer zeigt den jedesmaligen Luftdruck an und hiernach berechnet man das Raumverhältniß der Gasart für den mittleren Luftdruck, der durch 28 Pariser Zoll Barometerstand ausgedrückt wird, in der Weise, daß sich das beobachtete Gasvolumen zu dem gesuchten verhält, wie der mittlere Barometerstand zu dem beobachteten. Nimmt man an, daß über Quecksilber 130 Raumtheile irgend einer Luftart bei 27 Zoll Barometerstand beobachtet werden und man will wissen, wie viel die Luftart bei 28 Zoll Bar. einnehmen würde, so sagt man, wie $28:27 = 130:x$ ($= 125,3\ldots$); würde man hingegen die Beobachtung bei 29 Zoll Bar. gemacht haben, so würde der Ansatz (und Erfolg) sein, wie $28:29 = 130:x$ ($= 134,6\ldots$). Ganz dieselben Zahlen würde man für die Raumverhältnisse der beobachteten Gasart erhalten, wenn man das Gefäß, worin dieselbe befindlich ist, im ersteren Fall so tief in das Quecksilber eindrückt, daß der innere Stand desselben 1 Zoll tiefer als der äußere ist, also der Druck um 1 Zoll der Quecksilbersäule vermehrt wird, im letzteren Fall aber das Gefäß so weit hebt, daß das innere Quecksilber einen Zoll höher steht, als das äußere, der Druck also um 1 Zoll der Quecksilbersäule vermindert wird. Bei Messungen der Gasarten über Quecksilber kann es sehr häufig vorkommen, daß der Stand des Quecksilbers im Meßgefäß bedeutend höher, als der äußere und deßhalb die Gasart in einem sehr ausgedehnten Zustand befindlich ist. Kann man nicht durch Einsenken gleichen Quecksilberstand in- und außerhalb des Meßgefäßes hervor bringen, so muß man die Höhe des Quecksilbers im Meßgefäß bestimmen und dieselbe von dem beobachteten Barometerstand abziehen, worauf man die Rechnung

Barometrische Correction der Gasarten.

ganz in obiger Weise anstellt. Hätte man z. B. 130 Raumtheile irgend einer Luft bei 27 Zoll Barom. und 4 Zoll innerer Quecksilberhöhe gemessen, so würde man den Ansatz (und Erfolg) 28 : (27 — 4 =) 23 = 130 : x (= 107,1 . .) haben.

Einfluß der Wärme auf das Volumen der Luftarten.

In der achten Vorlesung (s. S. 94 f. Anmerk.) ist angeführt worden, welche geringe Temperaturerhöhung, nemlich die Wärme der Hand, schon hinreichend ist, um durch die dadurch bewirkte Ausdehnung der in einer Kugel enthaltenen Luft den in der angesetzten engen Röhre enthaltenen Wassertropfen in die Höhe zu treiben. Aendert man den Versuch in der Weise ab, daß man die enge Röhre in Wasser taucht und die Kugel durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, so wird nicht nur der Wassertropfen, sondern auch noch eine Quantität Luft durch den Einfluß der Wärme aus der Kugel getrieben und beim langsamen Erkalten eine entsprechende Menge Wasser in die Kugel zurücktreten. Da nun die erhitzte Luft ohne Gewichtsveränderung ein viel größeres Volumen einnimmt, so muß sie auch im Verhältniß zu einem gleich großen Volumen kalter Luft bedeutend leichter sein und in dieser nicht allein in die Höhe steigen, sondern auch noch Lasten heben können, eine Eigenschaft, welche zuerst von den Gebrüdern Montgolfier zur Construction von Luftschiffen benutzt wurde.

Thermometrische Correction der Luftarten.

Die Ausdehnung der Luft, so wie überhaupt jeder anderen Gasart, ist wenigstens zwischen — 10° und 100° des 100theiligen Thermometers ganz gleichmäßig und beträgt für jeden einzelnen Grad desselben $\frac{375}{100000}$ oder $\frac{1}{267}$ des Volumens. Bei der Gewichtsbestimmung der Gasarten nach den Raumverhältnissen nimmt man eine Normaltemperatur und zwar 0° an, worauf das Volumen aller Gasarten erst reducirt werden muß. Man addirt den beobachteten Temperaturgrad zu der Zahl, um welches sich die Gasarten für jeden Grad ausdehnen, also zu 267; wie sich dann das Produkt zu 267 verhält, so verhält sich das beobachtete Gasvolumen zu dem gesuchten. Hat man z. B. bei 20° C.

von irgend einer Luftart 130 Raumtheile abgemessen und will wissen, wie viel dieselben bei 0° betragen würde, so muß man den Ansatz $(267+20=)$ $287:267=130:121{,}6.$ machen, was eine bedeutende Raumverminderung giebt. Hat man eine Luftart unter 0° abgemessen, so werden die Anzahle der Grade von 267 abgezogen und der Ansatz sonst auf gleiche Weise gemacht.

Luftströmung.

Von der verschiedenen Dichtigkeit und dem dadurch bedingten verschiedenen Gewicht der kalten und warmen Luft hängen eine Menge der täglichen Erscheinungen ab. Betrachtet man an warmen hellen Tagen die nächste atmosphärische Umgebung dunkler Erdstellen gegen die Sonne hin, so wird man in derselben eine schwingende Bewegung wahrnehmen, die dadurch hervorgebracht wird, daß die Sonnenstrahlen nicht von der Luft, sondern von den dunklen Stellen der Erdoberfläche absorbirt und in Wärme verwandelt werden, welche wiederum der nächst liegenden Luft mitgetheilt wird, die in die Höhe steigt und die Lichtstrahlen in einer anderen Weise bricht als die zuströmende kalte Luft. Eine ganz gleiche Erscheinung zeigt sich an jedem brennenden oder stark erhitzten Körper, wenn man denselben gegen das Tageslicht betrachtet; es steigt an und von demselben fortwährend eine Luftschicht in die Höhe, die sich durch eine andere Lichtbrechung kund giebt und an geheizten Stubenöfen mit einer solchen Kraft in die Höhe treibt, daß dadurch kleine Windmühlenflügel in Bewegung gesetzt werden. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß ein brennendes Licht beim raschen Tragen aus einem heißen in ein kaltes Zimmer um so eher verlöscht, je tiefer dasselbe gehalten wird; die Ursache davon ist die, daß die beim Oeffnen der Thüre oben ausströmende warme Luft durch unten eintretende kalte ersetzt wird, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man an das Innere einer Stubenthüre in drei verschiedenen Höhen brennende Kerzen anbringt und dann etwas die Thüre öffnet; man findet dann, daß die Flamme der obersten Kerze nach außen, die der untersten aber nach innen gezogen wird, während die mittlere ziemlich ruhig brennt. Bewegt man sich also mit

einer tief getragenen brennenden Kerze aus einem heißen in ein kaltes Zimmer, so wirft sich ihr die eintretende Luft entgegen und verlöscht sie in Folge des Zuges und der Abkühlung; beim Eintreten aus einem kalten in ein heißes Zimmer muß man dagegen das brennende Licht tiefer halten, um dasselbe mit der einströmenden Luft zu bewegen. Die im Freien in die Höhe steigende Luft wird daselbst wieder abgekühlt, indem sie die von ihr gebundene Wärme nach dem Himmelsraum entläßt und hier in anderer Weise, vielleicht als Elektricität wieder auftritt. Durch dieses Ausstrahlen der Wärme nach dem Himmelsraum wird es erklärlich, weßhalb es selbst in den heißesten Ländern Berge giebt, deren Gipfel mit ewigem Eis bedeckt sind. Das Ausstrahlen der Wärme nach dem Himmelsraume wird aber durch Wolken- und Dunstschichten sehr gemäßigt, wie Jeder gewiß schon oft wahrgenommen haben wird, daß die Temperatur an hellen kalten Wintertagen augenblicklich sich erhöht, wenn sich eine auch nur dünne Wolkenschicht über uns bildet. Eine gleiche Wirkung hat der Rauch, wodurch es erklärlich wird, weßhalb an der Windseite angebrachte stark rauchende Feuer große Plantagen gegen Nachtfröste im Frühjahr schützen, während der gewöhnliche Mann glaubt, daß die entwickelte Wärme das Erfrieren der Gewächse verhindere. Selbst sehr dünne Florschleier mäßigen das Ausstrahlen der Wärme, weßhalb dieselben den Damen in Wintertagen als Schutz gegen die Kälte dienen und sie mitunter auch benutzt werden, um kleine zarte Pflanzen in Frühjahrsnächten gegen den Frost zu schützen.

Wind und Sturm.

Die Luft wird unter dem Aequator am meisten erwärmt und strömt hier fortwährend in die Höhe, von wo sie sich wieder nach den Polen bewegt, während in den unteren Gegenden zur Herstellung des Gleichgewichtes von den Polen aus fortwährend kalte Luft dem Aequator zuströmt, durch welche Circulation regelmäßige Luftströmungen entstehen, die wir mit den Namen Passatwinde bezeichnen. Werden hingegen nur einzelne, jedoch größere Theile der Erdoberfläche durch das Auffallen der Sonnenstrahlen

mehr erwärmt, als andere Theile, so bilden sich durch das Aufsteigen der erwärmten und Zufließen der kalten Luft noch besondere Luftströmungen, die sich je nach ihrer Intensität und nach anderen Umständen als Wind, Sturm oder Orkan kund geben. Die Luftströmungen gewähren als mechanische Kraft den Menschen höchst schätzbare Anwendungen, wie z. B. zur Bewegung der Windmühlen, zur Segelschifffahrt, zur Verdunstung größerer Wassermassen u. s. w.

Explosionen.

Durch sehr starke Erhitzung der atmosphärischen Luft oder einer anderen Luftart in einem eingeschlossenen Raume kann die Spannung derselben so sehr gesteigert werden, daß die stärksten Gefäße zerschmettert werden können. Selbst die Dämpfe flüchtiger Flüssigkeiten, wie die des Wassers, haben diese Eigenschaft und veranlassen die Explosionen der Dampfkessel u. s. w., wenn die zur Vermeidung der zu hohen Spannung angebrachten Ventile durch irgend eine Vernachlässigung ihre Dienste nicht mehr leisten. (Ein Mehreres hierüber muß in einem physikalischen Lehrbuch nachgesehen werden).

Verhalten der Luftarten gegen Wasser.

Die atmosphärische Luft und jede andere Luftart nimmt in Berührung mit leicht verdampfbaren Flüssigkeiten Dunst aus denselben auf, dessen Menge durch die stattfindende Temperatur bestimmt wird; die Luft selbst erleidet dadurch eine Raumvergrößerung, die je nach der Natur der Flüssigkeit verschieden, insbesonders aber genau am Wasser studirt ist, als derjenigen Flüssigkeit, mit welcher die atmosphärische Luft fortwährend und die übrigen Luftarten gewöhnlich in Berührung sind. Die Größe der Ausdehnung, welche die Luftarten durch den Wasserdunst erleiden, heißt die Spannung oder Tension und entspricht einer Verminderung des Luftdruckes, indem

Tension des Wasserdunstes auf Luftarten.

Eisdunst v.	— 10°	gleich ist d. Druck v.	1,059‴	Quecks.-Höhe	
desgl.	— 5°	" " " " "	1,486	" "	"
Wasserd. "	0°	" " " " "	2,073	" "	"
" "	+ 5°	" " " " "	2,887	" "	"

Wasserd. v.	+ 10°	gleich ist d. Druck v.	3,963'''	Quecks.-Höhe
=	= + 15°	= = = = =	5,425	= = =
=	= + 20°	= = = = =	7,383	= = =
=	= + 25°	= = = = =	9,961	= = =
=	= + 30°	= = = = =	12,338	= = =
=	= + 35°	= = = = =	17,703	= = =
=	= + 40°	= = = = =	23,161	= = =
=	= + 45°	= = = = =	30,540	= = =
=	= + 50°	= = = = =	39,409	= = =
=	= + 60°	= = = = =	64,400	= = =
=	= + 70°	= = = = =	101,81	= = =
=	= + 80°	= = = = =	155,91	= = =
=	= + 90°	= = = = =	233,88	= = =
=	= + 100°	= = = = =	336,00	oder 28''

Hieraus ersieht man, daß bei der Raumbestimmung der Luftarten, um ihre Gewichtsmasse kennen zu lernen, immer darauf Rücksicht genommen werden muß, ob dieselben mit Wasser in Berührung oder überhaupt feucht sind. Ist dieses der Fall, so muß man nach der Beobachtung der Temperatur und der hieraus ermittelten Correction in der Tabelle die Spannung des Wasserdampfes nachsehen und diese von dem beobachteten Barometerstand abziehen, worauf die barometrische Correction vorgenommen wird. In dem Fall z. B., daß bei 20° und 27 Zoll oder 324 Linien Barometerstand 130 Raumtheile irgend einer Luftart gefunden worden sind, die über Wasser befindlich ist, so erhält man durch die thermometrische Correction

$$287 : 267 = 130 : 121,6 .. \text{ Raumtheile,}$$

und durch die barometrische Correction verbunden mit der Tension des Wasserdunstes

$$336 : (324 - 7,383 =) 316,617 = 121,6 : 114,6 \text{ Raumtheile,}$$

also eine höchst wesentliche Raumverminderung, die bei der Gewichtsbestimmung eine bedeutende Differenz giebt *).

---

*) Ueber den Einfluß des Luftdruckes beim Kochen des Wassers sind die nöthigen Erläuterungen und Experimente in der

Chemische Verhältnisse der atmosphärischen Luft.

Die atmosphärische Luft ist, wie bereits aus verschiedenen früheren Angaben und darüber aufgeführten Experimenten bekannt ist, kein einfacher Körper, jedoch auch keine Verbindung, sondern ein Gemenge zweier Körper, die wir bereits als Sauerstoffgas und Stickstoffgas kennen gelernt haben, weßhalb hier nur noch weniges über die Luft zu sagen ist. Ihr Sauerstoffgas ist der das Leben und das Verbrennen unterhaltende Körper, dessen Wirksamkeit durch die große Verdünnung mit dem so wenig zur Verbindung geneigtem Stickstoffgas in dem Maß geschwächt wird, daß es auf den thierischen Organismus nicht überreizend und auf die brennbaren Körper nur in dem Maß wirkt, daß keine allgemeine Verbrennung derselben stattfindet, was der Fall sein würde, wenn unsere Atmosphäre aus reinem Sauerstoffgas bestände.

Untersuchung der atmosphärischen Luft.

Nachdem das Sauerstoffgas als ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft aufgefunden und als derjenige Körper erkannt worden war, welcher bei dem gewöhnlichen Verbrennungs- und im Athmungsproceß allein thätig ist und in so großen Massen verbraucht wird, entstand die Frage, in welchem Verhältniß die Abnahme des Sauerstoffgases, für welches man erst später eine Ersatzquelle in der Aushauchung desselben an Gewächsen erkannte, in der atmosphärischen Luft stattfände und wie dies ermittelt würde. Aus den hierüber angestellten Versuchen entstand ein besonderer Zweig der analytischen Chemie, welcher die Luftgütemeßkunst oder Eudiometrie, richtiger aber die Sauerstoffmeßkunst oder Oxymetrie genannt wird und bald den Aufschluß gab, daß die atmosphärische Luft aus den höchsten erreichbaren Punkten (z.B. bei einer Luftschifffahrt in einer Höhe von nahe 24000 Fuß), aus Tiefen, aus mit Menschen angefüllten Räumen, abgesehen von zufälligen Beimengungen, immer gleich und zwar in dem Verhältnisse von 21 Raumtheilen Sauerstoffgas zu 79 Raumtheilen Stickstoffgas zusammengesetzt sei, so wie

Eudiometrie.

---

achten Vorlesung S. 104 ff.) angegeben worden und daselbst nachzusehen.

auch Wahrscheinlichkeits-Berechnungen angaben, daß überhaupt bei allen Verbrennungs- und Athmungsprocessen, die auf unserer Erde stattfinden, in einem Jahrhundert nicht mehr als $\frac{1}{7200}$ des atmosphärischen Sauerstoffgases, also im Ganzen eine so geringe Menge verbraucht wird, daß man den täglichen oder jährlichen Verlust nicht durch die genauesten Versuche nachweisen kann, selbst wenn auch das verzehrte Sauerstoffgas auf keine Weise ersetzt würde.

Verschiedene Methoden der Eudiometrie:

Zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes der atmosphärischen Luft sind die verschiedenen leicht oxydirbaren Körper angewendet worden und noch jetzt werden oft neue Methoden dazu vorgeschlagen. Für unseren Zweck ist es jedoch hinreichend, diejenigen Methoden kennen zu lernen, nach welchen sich die Untersuchung der Luft leicht ausführen läßt und die denjenigen besonders zur Uebung empfohlen werden können, welche sich mit chemisch-analytischen und namentlich pneumatischen Arbeiten zu beschäftigen beginnen. Die Ermittlung des Sauerstoffgases geschieht fast durchgehends nur dem Raumverhältniß nach, wodurch die Resultate, wenn sie sonst mit Vorsicht ausgeführt werden, immer genauer ausfallen, als wenn die Wage zur Hand genommen werden muß.

mittels Phosphor;

Als einer der ersten Körper, welcher zur Bestimmung des Sauerstoffgases benutzt wird, ist der Phosphor zu nennen. In der neunten Vorlesung (s. S. 127 ff.) ist bereits angeführt worden, daß beim Eintragen von trocknem Phosphor in einen trocknen nachher gut zu verschließenden Kolben von bekanntem Rauminhalt und Erhitzen mit einer Weingeistlampenflamme nach stattgefundener Verbrennung und nach dem Erkalten beim Oeffnen des Kolbens unter Wasser ohngefähr $\frac{1}{5}$ von diesem in jenen eintritt, was die Raummenge des verschwundenen Sauerstoffgases anzeigt, daß aber auch hier wegen der großen Verdünnung desselben eine geringe Menge ungebunden bleibt. Einen ähnlichen Fehler hat man in dem Fall, wenn man eine etwas gebogene graduirte Glasröhre (über deren Verfertigung später Nachweiß gege-

ben wird) ohngefähr zur Hälfte mit Quecksilber füllt, den leeren Raum bestimmt, dann mit dem Finger verschlossen umstürzt, unter Quecksilber öffnet, hierauf ein kleines Stück abgetrockneten Phosphor in der Röhre hinaufsteigen läßt und durch Neigung derselben den Phosphor an eine höhere Stelle zu bringen sucht, worauf man die Stelle, wo der Phosphor liegt, mit der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt; ist die Verbrennung beendigt und die Röhre wieder abgekühlt, so muß man entweder mit der zurückgebliebenen Raummenge diejenige Correction, die durch die in der Röhre befindliche Quecksilbersäule bedingt ist, nach der oben (S. 178 f.) angegebenen Weise vornehmen, oder man verschließt die Röhre unterhalb des Quecksilbers mit dem Finger und bringt sie in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, wo bei der Wegnahme des Fingers das Quecksilber aus der Röhre abfließt und durch Wasser ersetzt wird.

mittels Stickstoffoxyd;

Ein anderer Körper, der besonders früher häufig zur Ermittlung des Sauerstoffgases angewendet wurde, ist das Stickstoffgas. Ebenfalls aus der neunten Vorlesung (S. 136 f.) ist es bekannt, daß wenn zu atmosphärischer Luft, die unter einer für diesen Zweck graduirten in Wasser gestürzten Glasglocke befindlich ist, in kleinen Quantitäten Stickstoffoxydgas gebracht wird, mit jeder Blase rothe Dämpfe entstehen und alsbald eine Raumverminderung der eingeschlossenen Luft durch die Wegnahme des Sauerstoffes und durch die Löslichkeit der neuen Verbindung in dem Wasser stattfindet, und daß diese Erscheinungen mit jeder zutretenden Blase des Stickstoffoxydgases so lange eintreten, als noch Sauerstoff unter der Glocke befindlich ist. Da es jedoch schwierig ist, genau den Punkt zu treffen, wo alles Sauerstoffgas gebunden worden ist, ohne einen Ueberschuß von Stickstoffoxydgas unter der Glocke zu haben, so gewährt diese Methode keine große Genauigkeit. Einem Ueberschuß des Stickstoffoxydgases kann jedoch dadurch vorgebeugt werden, daß man eine gesättigte Lösung desselben in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul auf die zu untersuchende Luft wirken läßt, wozu man sich eines Apparates bedient, der

aus einer graduirten Meßröhre und einem kleinen weithalsigen Glas besteht, in welches die mit Stickstoffoxydgas gesättigte Lösung des Eisenvitriols (schwefelsaures Eisenoxydul) gegeben und dann die mit der zu untersuchenden Luft angefüllte Meßröhre eingesetzt wird; durch öfteres Bewegen der Röhre wird die darin enthaltene Luft mit der Stickstoffoxyd-Eisenvitriollösung in möglichst vielfache Berührung gebracht, bis keine Raumverminderung der ersteren mehr stattfindet. Der verschwundene Theil besteht in Sauerstoffgas, ist aber in der Regel nicht so groß, als er wirklich sein sollte, indem auch die Stickstoffoxyd-Eisenvitriollösung mit der Verdünnung des Sauerstoffgases gleich dem Phosphor ihre absorbirende Wirkung verliert.

durch Verbindung mit Wasserstoffgas:

Die genauesten Resultate zur Ermittlung des Sauerstoffgases in der atmosphärischen Luft werden durch die Verbindung desselben mit Wasserstoffgas erzielt. In der siebenten Vorlesung ist angeführt worden, daß diese Verbindung durch den elektrischen Funken (s. S. 69.) oder durch die Gegenwart von schwammigem Platin (s. S. 83.) eingeleitet werden kann und (s. S. 87.), daß dabei 2 Raumtheile Wasserstoffgas von 1 Raumtheil Sauerstoffgas zu Wasser aufgenommen werden, daß also, wenn hinreichendes Wasserstoffgas zu einem sauerstoffhaltigen Luftgemenge gegeben worden war, nach stattgefundener Verbindung die Raumverminderung des ganzen Gasgemisches nur durch die Zahl 3 dividirt zu werden braucht, um die Menge des Sauerstoffgases zu erfahren. Die hierauf basirenden Methoden der Eudiometrie eignen sich ganz besonders für Anfänger in der chemischen Experimentirkunst, da sie nicht allein sehr leicht ausgeführt, sondern auch die nöthigen Vorrichtungen selbst dargestellt werden können. Für die eudiometrischen Untersuchungen mittels Wasserstoffgases bedient man sich gewöhnlich des elektrischen Funkens, um die Verbrennung des ersteren in dem atmosphärischen Sauerstoffgas auszuführen, was in den sog. Verpuffungsröhren geschieht. Diese kann man sich selbst vorbereiten; man sucht sich nemlich eine etwa 10 — 12 Zoll

a) mittels des elektrischen Funkens; Verpuffungsröhren.

lange und $\frac{3}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll dicke, in der Masse nicht zu schwache Glasröhre und einen genau in die eine Oeffnung derselben passenden, gesunden Kork aus, durchbohrt letzteren mittels einer feinen runden Feile (sog. Rattenschwanz) an zwei gegenüberliegenden Stellen und setzt in jede Bohröffnung eine genau passende kurze Glasröhre ein, in welche zuvor eine Stecknadel mittels Siegellack eingeschmolzen worden ist, worauf man an den Knopf der kürzeren Nadel einen biegsamen Metalldrath befestigt und die Spitzen der Nadeln etwas gegen einander biegt; die Wand des so vorbereiteten Korkes überzieht man mit einer dünnen Lage Siegellack, schiebt ihn dann in das heiß gemachte Ende der Glasröhre und überzieht noch den hervorragenden Theil des Korkes mit Siegellack, worauf man nach dem Erkalten den Inhalt der Röhre in gewisse Raumtheile abtheilt, was das Graduiren genannt wird. Dieses geschieht mit einem bestimmten Maß Quecksilber, gewöhnlich mit $\frac{1}{10}$ (bei Glocken und weiteren Röhren wohl auch mit 1) Kubikzoll. Ein solches Maß richtet man sich auf die Weise ein, daß man ein etwa 3 Zoll langes, an dem einen Ende zugeschmolzenes Stück Barometerröhre auf der Wage ins Gleichgewicht bringt, dann $28\frac{8}{10}$ Gran Wasser von dessen größter Dichtigkeit (von $+4{,}5°$ C.) darin abwiegt, das Niveau des Wassers etwas oberhalb desselben mit einem Feilstrich auf der Röhre bezeichnet und dann dieselbe nach dem Entleeren an der eingeschnittenen Stelle abbricht, was sehr leicht geschieht, wenn der Feilschnitt tief genug war; hierauf schleift man die Schnittfläche auf einer mit feinem Smirgel und Wasser bedeckten Metallplatte eben und unter öfterem Versuchen so weit ab, daß beim Eingießen des Wassers von der größten Dichtigkeit in die Röhre eine Glasplatte genau auf die abgeschliffene Glaswand paßt, ohne von dem ($28\frac{8}{10}$ Gran) Wasser etwas zu verdrängen oder eine Luftblase zurückzulassen. Dieses ausgetrocknete Maß füllt man nun mit reinem Quecksilber, so daß dieses über die Oeffnung ragt, entfernt die etwa an der Glaswand sich zeigenden Luftblasen durch einen feinen Drath, drückt dann den Ueberschuß des Quecksilbers durch Auflegen der Glasplatte weg und gießt dasselbe in

Graduiren der Verpuffungsröhren.

die auf oben angegebene Weise vorgerichtete und umgestürzte Verpuffungsröhre, welche zuvor mit einem Streifen Papier beklebt worden ist, um auf diesem den Stand des Quecksilbers bezeichnen zu können; so fährt man fort mit dem Zugießen von einem Maßtheilchen Quecksilber, bis die Röhre angefüllt ist, worauf man mittels des Zirkels jedes Maßtheil in 2, 5 oder 10 Unterabtheilungen bringt, um so $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{100}$ Kubikzolle zu erhalten. Die Hauptabtheilungen werden mit größeren, die Unterabtheilungen mit kleineren Strichen angedeutet und mittels einer stumpfen oder naßgemachten Feile oder mittels eines stumpfen Diamantes auf die Wand der Röhre übertragen. Auch die zur elektrischen Ladung bestimmten Leidner Flaschen kann man sich sehr leicht anfertigen; man nimmt eine 4—6 Zoll lange und ½ Zoll dicke, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre, füllt dieselbe zu ⅔ mit Messingdrehspänen an und steckt in dieselbe eine lange Nadel mit Kopf, welche in der Mitte mit einem Kork zum Aufsetzen auf die Metallspäne und weiter oben mit einem anderen zum Einsetzen in die Röhrenmündung versehen ist; hier wird zur Abhaltung der möglichen Feuchtigkeit der Kork mit Siegellack und ohngefähr ⅘ der Röhre von unten herauf behufs der elektrischen Leitung mit Stanniol überzogen. Um solche Flaschen mit Elektricität zu laden, kann man dieselbe an einen Elektrophor halten, aber auch zur Ladung eines einfachen elektrischen Reibzeuges sich bedienen, das aus weiter nichts, als aus einer 24 bis 30 Zoll langen Glas- oder Porcellanröhre und einem Stück mehrfach zusammengelegten Seidenzeug oder feinem Leder besteht. Um hiermit Elektricität zu erregen und damit die Leidner Flaschen zu laden, nimmt man das Reibzeug in die linke Hand und schlägt damit die Röhre ein, während mit den Spitzen des Daumens und Zeigefingers die Leidner Flasche so gehalten wird, daß deren Nadelkopf einige Linien von der Röhrenwand absteht und nicht das Reibzeug berührt; mit der rechten Hand schiebt man dann die Röhre rasch auf und ab, wobei Elektricität frei wird und sogleich in die Flasche übergeht, welche bei der Entladung am menschlichen Körper ziemlich lebhafte Schläge und beim Ueberspringen

Leidner Flaschen.

Elektromotor.

einen hinreichend starken Funken giebt, um wasserstoff- und sauerstoffhaltige Gasgemenge zu entzünden. — Mit diesen Vorrichtungen — der Verpuffungsröhre, der Leidner Flasche und dem Elektromotor —, so wie mit einem kleinen, aus einer Kugelröhre und Gasleitungsrohr bestehenden Apparat zur Entwicklung von Wasserstoffgas aus Zink und verdünnter Schwefelsäure, kann man an allen Orten eudiometrische Untersuchungen anstellen. Man füllt die Verpuffungsröhre mit Wasser, verschließt sie mit dem Finger und läßt an den Ort, von welchem die Luft untersucht werden soll, $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{4}$ von dem Wasser, statt dessen atmosphärische Luft eintritt, ablaufen, bringt die Röhre dann in einen Glascylinder oder in ein anderes mit Wasser gefülltes Gefäß, läßt dann aus dem Entwicklungsapparat, nachdem aus demselben alle atmosphärische Luft verdrängt worden ist, das halbe oder gleiche Volumen Wasserstoffgas zutreten, bemerkt genau das Volumen der vorhanden gewesenen Luft und das des ganzen Gasgemisches, ladet (mit vollkommen trockenen Händen) an dem Elektromotor die Leidner Flasche, umwickelt diese dann mit dem langen Drath der Verpuffungsröhre, hebt diese selbst mit der einen Hand etwas in die Höhe, damit sie bei der Verpuffung nicht auf den Boden des Cylinders gestoßen und das eine oder andere zerschlagen wird, und nähert dann mit der anderen Hand den Knopf der Leidner Flasche dem längeren Knopf der Verpuffungsröhre, wo der Funke nach diesem und von da durch die Glasröhre in das Innere gehend nach der Spitze des anderen Drathes überspringt und hier das Gasgemenge entzündet. Es werden auch von den Mechanikern oder Glasbläsern Verpuffungsröhren angefertigt, die mit zwei entgegengesetzt eingeschmolzenen Platindräthen oder statt der oben beschriebenen Korkvorrichtung mit einer Metallhülse versehen sind, mit welchen man aber ganz auf dieselbe Weise verfährt. Hat man bei dem einen oder anderen dieser Versuche, zu deren Constatirung überhaupt immer mehrere gleichartige nothwendig sind, gefunden, daß die Raumverminderung gerade so viel beträgt, als das anderthalbfache Volumen des zugelassenen Wasserstoffes, so muß man immer voraussetzen, daß nicht hinreichend Wasserstoff-

Verfahren bei eudiometrischen Verpuffungen.

gas vorhanden war und den Versuch entweder mit einer größeren Menge Wasserstoffgas wiederholen oder zu dem zurückgebliebenen Theil der Luft eine neue Quantität Wasserstoffgas setzen und von neuem den elektrischen Funken durchschlagen lassen. Es trifft oft, daß, besonders wenn eine zu große Menge des Gasgemisches im Verhältniß zu dem Rauminhalt der Verpuffungsröhre entzündet wird, ein Theil der Luft wegen der durch die bei der Verpuffung erregten starken Ausdehnung herausgeschlagen wird, in welchem Falle der Versuch gar keine Zuverlässigkeit gewährt und durchaus wiederholt werden muß. Zuweilen trifft es sich auch, daß der elektrische Funken im Inneren der Verpuffungsröhre nicht überspringt und dann keine Entzündung veranlaßt. Die Ursachen hiervon können dreierlei sein: entweder befinden sich nemlich an den Spitzen der Dräthe Wassertröpfchen, die man durch schwaches Anschlagen abschleudern muß, oder es hat sich in der Höhe der Verpuffungsröhre vorherrschend Wasserstoffgas angesammelt, was besonders dann der Fall ist, wenn man zuerst das Wasserstoffgas und hierauf die atmosphärische Luft eintreten ließ, wo dann erst nach einiger Zeit eine vollkommene Mischung eintritt, oder endlich ist das Gasgemisch sehr arm an Sauerstoffgas, wo man dann zur Untersuchung desselben zum Platineudiometer greifen muß.

b) mittels Platin.

Der Platinschwamm eignet sich nicht allein deßhalb zu eudiometrischen Versuchen mittels Wasserstoffgas, weil er sich wirksamer zeigt, sondern auch darum, weil das ganze Verfahren dabei noch einfacher ist, als bei der Entzündung des Gasgemisches durch den elektrischen Funken. In der siebenten Vorlesung (s. S. 87 f.) ist angeführt worden, daß, wenn man in eine Glocke, unter welcher 5 Raumtheile atmosphärische Luft enthalten sind, durch deren Oeffnung eine an dem Kork befestigte Platinpille (über deren Darstellung a. a. O. zu vergleichen ist) bringt und dann 2 Raumtheile Wasserstoffgas zutreten läßt, in kurzer Zeit eine Verminderung des Gasgemisches bis auf 4 Raumtheile stattfindet, welche durch die Verbindung des atmosphärischen Sauerstoffes mit Wasserstoff bedingt ist. Will man genau die Menge des Sauer-

stoffes in der atmosphärischen Luft (oder einem anderen Gasgemische) erfahren, so füllt man eine zugeschmolzene und auf die oben angegebene Weise graduirte Glasröhre mit Quecksilber an und läßt an dem Ort, von welchem man die Luft untersuchen will, ungefähr die Hälfte ablaufen, bestimmt die Menge der eingetretenen Luft, verschließt die Röhre mit dem Finger und stürzt sie in einem mit Quecksilber versehenen Gefäß um, zieht den Finger weg, läßt so viel Wasserstoffgas aus dem kleinen Gasentwicklungsapparat zutreten, daß es wenigstens die Hälfte der zu untersuchenden Luft beträgt und das innere Quecksilber mit dem äußeren gleiche Höhe hat, bestimmt genau die Menge des ganzen Gasgemisches und schiebt dann die an einem sehr dünnen biegsamen Drath befestigte Platinpille unter die Oeffnung der Röhre, wo jene in die Höhe steigt und in Berührung mit dem Gasgemische die Verbindung des Sauerstoffes mit dem Wasserstoff bedingt; tritt keine Raumverminderung mehr ein, so zieht man die Platinpille heraus und corrigirt entweder den Gasrückstand in Beziehung auf die Höhe der inneren Quecksilbersäule oder man verschließt die Oeffnung der Röhre mit dem Finger und öffnet sie unter Wasser wieder, wobei man dann das wirkliche Gasvolumen erhält. Die Anwendung des Quecksilbers macht diesen Versuch kostspielig, wenn man jenes nicht in größeren Quantitäten zu chemischen Versuchen überhaupt vorräthig hat. Man hat deßhalb auch ein Platineudiometer construirt, in welchem die Untersuchung der Luft über Wasser ausgeführt werden kann, indem die Platinpille durch ein metallenes Nußgewinde gegen den Zutritt des Wassers geschützt und nach der Füllung der Röhre mit dem Gasgemische durch Drehung des Gewindes mittels eines luftdichten Stempels in das Innere der Röhre geschoben werden kann. Ein anderes, leichtes und billiges Verfahren, eudiometrische Untersuchungen mittels Wasserstoffgas und Platin über Wasser auszuführen, besteht in Folgendem: Man füllt eine an dem einen Ende zugeschmolzene und auf die obige Weise graduirte Glasröhre zur Hälfte mit einer Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd in Weingeist an und setzt die ganze Vorrichtung so lange ins

Platineudiometer.

Sonnenlicht oder starke Tageslicht, bis durch die hierdurch hervorgerufene reducirende Wirkung des Weingeistes auf die Platinlösung die innere Wand der Glasröhre grau oder getrübt erscheint, worauf man die Flüssigkeit (zur weiteren Benutzung in andere Röhren) abgießt und das Innere der Glasröhre abspült; die so vorbereitete Röhre füllt man mit Wasser und läßt an dem fraglichen Orte die erforderliche Menge Luft eintreten, worauf man die Mündung unter Wasser bringt, das Luftvolumen bestimmt und das Wasserstoffgas zutreten läßt. Das an den Wänden höchst fein zertheilte Platin wirkt aber so rasch auf das Gemische von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas, daß schon während des Zutretens des letzteren die Verbindung stattfindet, also nicht die Raummenge desselben bestimmt werden kann, weßhalb man die nöthige Menge Wasserstoffgas fürerst in eine kleinere graduirte Röhre treten läßt und hierin seine Raummenge bestimmt, dann aber aus dieser unter dem Wasser auf die (S. 53.) angebene Weise überführt, wobei man sich hüten muß, daß keine Luftblase neben der Röhre entweicht, denn sonst würde das Resultat ungenau.

Anderweite eudiometrische Methoden.

Es sind noch verschiedene andere Körper zur Ermittlung des Raumverhältnisses des atmosphärischen Sauerstoffgases vorgeschlagen und benutzt worden. So haben feuchte Drehspäne von Blei (noch mehr aber das aus schwefelsaurem Bleioxyd durch Zink unter Mithülfe von Wasser reducirte Blei. Fr. Dbr.) die Eigenschaft, beim Schütteln in atmosphärischer Luft nach und nach allen Sauerstoff aufzunehmen. Auf gleiche Weise, aber noch rascher, wirken mit Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtete Kupferspäne oder eine Kupferoxydulammoniaklösung. Auch ist in neuerer Zeit vielfach der Gebrauch aufgekommen, den Sauerstoff der Luft dem Gewichte nach zu bestimmen, indem man bestimmte Raummengen trockner atmosphärischer Luft über leicht oxydirbare Körper, wie z. B. über ein erhitztes Gemenge von Phosphor und phosphoriger Säure, über glühendes Kupfer oder Eisen leitet und nach Beendigung des Versuches deren Gewichtszunahme bestimmt; später wird ein Verfahren dieser Art angeführt werden.

Anderweite Bestandtheile der atmosphärischen Luft und deren Ermittlung.

Die bei der Wegnahme des Sauerstoffes zurückbleibende Luft ist, wenn der Versuch gehörig ausgeführt und das überschüssige Wasserstoffgas abgerechnet worden ist, als Stickstoffgas zu betrachten. Außerdem aber enthält die atmosphärische Luft als nachweißbare Körper noch veränderliche Mengen von Wasserdunst und Kohlensäure, die aber auf das relative Verhältniß von Sauerstoffgas und Stickstoffgas keinen Einfluß ausüben. — Die Bestimmung des Wasserdunstes, welche die Hygrometrie genannt wird, ist in qualitativer Beziehung sehr leicht, indem es nicht nur viele Körper giebt, die vermöge ihrer großen Anziehungskraft zum Wasser dieses anziehen, wo sie es finden, wie z. B. die Schwefelsäure, das Chlorcalcium u. s. w., sondern auch eine Menge in Wasser unlösliche organische Gebilde die Eigenschaft haben, in ihre Poren Feuchtigkeit aufzusaugen und je nach dem Grad dieser Feuchtigkeit mehr oder minder zusammengezogen zu werden. Man hatte besonders früher solche organische Gebilde, wie Seidenfäden, Fischbein- oder Federkielstreifen, Haare u. s. w., aufgespannt und das eine Ende derselben mit einem auf einem Kreis befindlichen, leicht beweglichen Zeiger in Verbindung gebracht, welcher dann bei zunehmender Feuchtigkeit der Luft nach der einen, bei zunehmender Trockenheit nach der anderen Seite gedreht wird. Dieses Zusammenziehen und Ausdehnen giebt jedoch keine genauen Resultate für den Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Späterhin wurden Hygrometer eingeführt, die sehr genaue Resultate geben, aber die Versuche müssen mit der größten Vorsicht und Beobachtungsgabe ausgeführt werden und sind mit bedeutenden Rechnungen verbunden. Sie beruhen auf der bereits bekannten Erscheinung, daß kalte Körper an wärmeren Orten beschlagen, d. h. sich mit einer feinen Wasser- oder, wenn die Temperatur des eingebrachten Körpers sehr niedrig war, mit einer Eishaut bedecken; der Temperaturgrad, bei welchem dieser Niederschlag des Wasserdunstes stattfindet, ist genau der Punkt, bei welchem die atmosphärische Luft mit Feuchtigkeit gesättigt ist, was aus der (S. 175.) angegebenen Tensionstabelle durch verminderten Luftdruck ausgedrückt wird. Aus den Differenzen zwischen der stattfindenden Temperatur und derjenigen, bei welcher sich der Wasserdunst

Hygrometrie oder Feuchtigkeitsmeßkunst.

niederschlägt, wird die Raummenge des Wasserdunstes und dessen Gewicht ermittelt. Die einfachste Methode, den Wassergehalt der Luft zu bestimmen, ist die, daß man unter einer Glocke von bekanntem Rauminhalt eine genau abgewogene Schale mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium bringt, den Zutritt der äußeren Luft durch Quecksilber absperrt und nach einigen Tagen die Gewichtszunahme ermittelt, welche die Schwefelsäure oder das Chlorcalcium erlitten hat; da jedoch bei diesem Wiegen der Zutritt neuer, wasserhaltiger Luft nicht vermieden werden kann, so erhält man gewöhnlich eine größere Menge Wasser, als wirklich vorhanden ist. Ein sicheres Resultat gewährt aber das Verfahren, wie es in folgendem Versuch in Verbindung mit der Bestimmung der Kohlensäure ausgeführt wird.

Ermittlung der Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure, welche man die Anthrakoxymetrie oder Kohlensäuremeßkunst nennen könnte, geschieht immer dem Gewicht nach, indem man sie an Körper bindet, die damit unlösliche, nach ihrer Zusammensetzung bekannte Verbindungen bilden. Es ist bereits angeführt worden, daß bei der Verbrennung von Kohle in Sauerstoffgas (vergl. S. 55.) eine Luftart entsteht, welche die Eigenschaft hat, in Kalkwasser eine Trübung oder einen Niederschlag zu verursachen; eine gleiche Erscheinung findet statt, wenn man Kalkwasser längere Zeit an der Luft stehen läßt, wobei es sich an der Oberfläche mit demselben Körper bedeckt, der sich bei der Einwirkung der aus Kohle und Sauerstoffgas bestehenden Luftart auf Kalkwasser bildet, nur daß er bei der Einwirkung der atmosphärischen Luft langsamer entsteht und deßhalb Zeit hat, bestimmte Formen — Krystalle — zu bilden, welche sich zuerst an der Oberfläche zu einer Haut vereinigen, welche bei der Vergrößerung zu Boden sinkt und so lange durch eine neue ersetzt wird, als noch Kalk im Wasser gelöst ist. Dieser neue Körper besteht in 100 Theilen genau aus 56 Th. Kalk und 44 Th. Kohlensäure, weßhalb letztere leicht dem Gewicht nach ermittelt werden kann, wenn man die in einem luftdichten Raume befindliche atmosphärische Luft längere Zeit mit einer hinrei-

chenden Quantität Kalkwasser in Berührung läßt und den gebildeten Niederschlag nach dem Auswaschen trocknet und wiegt. 100 Gran des Niederschlages oder 44 Gran der darin enthaltenen Kohlensäure entsprechen sehr nahe 76 corrigirten Kubikzollen Kohlensäure.

Gleichzeitige Bestimmung des Wasserdunstes und der Kohlensäure.

Der Wasserdunst und die Kohlensäure lassen sich recht gut gleichzeitig durch einen Versuch dem Gewicht nach bestimmen, was auf die Weise geschieht, daß man eine bestimmte Quantität atmosphärische Luft erst über Chlorcalcium und dann durch ein Gemische von Kalkwasser und Ammoniak streichen läßt. Der hierzu erforderliche Apparat besteht aus einem blechernen Gefäß, welches genau 1 Kubikfuß faßt und oben mit einer Oeffnung zum Einfüllen von Wasser, unten mit einem Hahn zum Ablassen desselben und an dem oberen Theil der Seitenwand mit einer Röhre versehen ist, in deren Mündung mittels eines durchbohrten Korkes eine etwas spitzwinkelig gebogene Gasleitungsröhre gesetzt wird, deren äußerer Schenkel in die Oeffnung einer zweihalsigen, etwa 1 Quart fassenden Flasche mittels eines durchbohrten Korkes genau paßt; in die andere Oeffnung der Flasche wird eine bis auf den Boden derselben reichende rechtwinkelig gebogene Gasleitungsröhre und an deren äußeren Schenkel eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre gesetzt. Will man mit diesem Apparat das Wasser und die Kohlensäure der Luft bestimmen, so füllt man zuerst die Flasche zu $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ mit einem Gemische von 4 — 6 Theilen Kalkwasser und 1 Theil Ammoniakwasser und das Blechgefäß durch dessen Oeffnung vollständig mit Wasser an und verbindet beide gehörig durch die Gasleitungsröhre, so wie man auch die andere Gasleitungsröhre sogleich in die zweite Oeffnung der Flasche einsetzt, damit der Zutritt der Luft zu der Flüssigkeit verhindert wird; endlich wiegt man die mit frisch geglühtem und gröblich gepulvertem, vorn und hinten durch etwas Baumwolle begrenztem Chlorcalcium gefüllte und an beiden Oeffnungen durch vollkommen trockene Korke verschlossene Röhre genau ab und setzt sie nach Entfernung des einen Korkes an die rechtwinkelige Gasleitungsröhre an. Hat man den ganzen

Apparat gehörig luftdicht verbunden und die Oeffnung in dem Blechgefäß durch einen guten Kork geschlossen, so entfernt man auch den zweiten Kork von der Chlorcalciumröhre und öffnet den Hahn; das Wasser kann aus diesem nur deßhalb abfließen, weil es von der durch die Chlorcalciumröhre und die Flasche strömenden Luft ersetzt wird; diese giebt aber dabei in ersterer an das Chlorcalcium alles Wasser und in der zweiten an das Gemische von Kalk- und Ammoniakwasser die Kohlensäure ab. Nach dem Ablaufen des sämmtlichen Wassers hat man zuerst die Chlorcalciumröhre abzunehmen und wieder mit den gehörig trocken gehaltenen Korken zu verschließen, worauf man die Gewichtszunahme ermittelt, die in aufgenommenem Wasser besteht; dann beschäftigt man sich mit dem Inhalt der Flasche, indem man die nach dem Absetzen des unlöslichen Körpers hell gewordene Flüssigkeit durch einen kleinen Zusatz von Kalkwasser prüft, ob noch an Ammoniak gebundene Kohlensäure vorhanden ist, was sich durch eine neue Trübung kund giebt; ist dieses der Fall, so setzt man so lange Kalkwasser hinzu, als noch eine Trübung entsteht, worauf man endlich die Flüssigkeit in der verkorkten Flasche der Ruhe überläßt und den Bodensatz zuerst einige Male mit reinem Wasser abspült, dann aber auf ein gewogenes Filter bringt, gehörig auswäscht, trocknet und so weit erhitzt, als es ohne Zersetzung des Papiers thunlich ist; aus seiner Gewichtsmenge berechnet man dann die in ihm enthaltene Kohlensäure dem Gewicht oder Raum nach. Es trifft sich bei diesem Versuche häufig, daß die unlösliche Verbindung sich so fest an die Glaswand absetzt, daß sie nicht abgespült wird; in einem solchen Falle wäscht man die Flasche gut aus und löst den festsitzenden Theil durch etwas verdünnte Salzsäure, was ungemein leicht geschieht; die erhaltene Lösung vermischt man mit einer reinen Pottaschenlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und bringt dann diesen zu dem bereits auf dem Filter befindlichen, wo aber das Waschen mit reinem Wasser so lange fortgesetzt werden muß, bis eine Probe des Abtröpfelnden beim Verdunsten auf einem Uhrglas keinen Rückstand hinterläßt. Hat man auf die angeführte Weise 4 Gran Gewichtszunahme in der Chlorcalcium-

röhre und 2 Gran kohlensauren Kalk erhalten, so zeigt dieses an, daß man auf 1 Kubikfuß Luft 4 Gran oder 2,4 Kubikzoll Wasserdunst und $\frac{88}{100}$ Gran oder $1\frac{1}{2}$ Kubikzoll Kohlensäure hat. Der gefundene Wassergehalt ist aber ein solcher, wie er bei uns nur bei trockener Witterung stattfindet, bei feuchter aber oft auf das doppelte steigt. Berechnet man nun für das gefundene Resultat den Wassergehalt einer Kubikmeile atmosphärischer Luft, so erhält man in derselben nicht weniger als 50 Millionen Centner oder 84 Millionen Kubikfuß Wasser. Dieser außerordentliche Wassergehalt einer selbst sehr trockenen Luft erklärt uns nicht allein die Thaubildung und durch diese die bei sehr trockener Witterung noch andauernde Vegetation, sondern auch und insbesonders den Umstand, wie sich bei hellen Tagen mitunter plötzlich so großartige Wolkenmassen bilden können und ihre Wassermasse ergießen lassen; es ist bei nur wenig feuchter Luft eine geringe Temperaturerniedrigung erforderlich, um den Wasserdunst zum Theil zu verdichten und deßhalb läßt sich aus hygrometrischen Beobachtungen und Folgerungen einer eintretenden Temperaturerniedrigung durch Aenderung des Windes eher auf einen bevorstehenden Regen schließen als aus barometrischen Beobachtungen, wenigstens sind letztere in dieser Beziehung nur in Verbindung mit ersteren zuverlässig. — Es ist gewiß einleuchtend, daß der beschriebene Apparat auch zur einseitigen Bestimmung des Wasserdunstes oder der Kohlensäure benutzt werden kann, indem man entweder die zweihalsige Flasche oder die Chlorcalciumröhre wegläßt.

Gleichzeitige Bestimmung des Wassers, der Kohlensäure und des Sauerstoffes.

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß die Bestimmung des Sauerstoffgases auch dem Gewicht nach unternommen wird; diese Gewichtsbestimmung kann aber sogleich mit der vorigen Operation vorgenommen werden. Bringt man noch an den beschriebenen Apparat zwischen der zweihalsigen Flasche und dem Blechbehälter eine zweite mit Chlorcalcium gefüllte Röhre und an diese eine andere Röhre, welche mit solchem metallischen Eisen angefüllt ist, wie es durch Leiten von Wasserstoffgas über erhitztes Eisenoxyd erhalten wird, so erhält man den Apparat zu dem oben angedeuteten

Zwecke. Will man hiermit die ganze eudiometrische Untersuchung ausführen, so verfährt man ganz wie zuvor, wiegt die ebenfalls durch trockene Korke verschlossene mit Eisen gefüllte Röhre und setzt dann Alles dicht zusammen. Bevor man den Apparat in Thätigkeit setzt, muß man aber die letztere Röhre durch eine vielflammige Weingeistlampe stark erhitzen und erst beim beginnenden Glühen den Hahn öffnen. Die in der ersten Chlorcalciumröhre entwässerte und in der Flasche entkohlensäuerte, aber wieder mit Feuchtigkeit geschwängerte Luft wird in der zweiten Chlorcalciumröhre wieder ausgetrocknet und dann in der mit Eisen versehenen Röhre entsauerstofft. Nach dem Ablassen des Wassers muß man den Apparat bis zum Erkalten verschlossen halten und dann erst die Gewichtszunahme von der ersten Chlorcalciumröhre und der mit Eisen versehenen Röhre bestimmen. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß man die gefundenen Resultate von Sauerstoff, Wasserdunst und Kohlensäure nicht für atmosphärische Luft, sondern für 1 Kubikfuß Stickstoffgas annehmen muß, denn solches ist jetzt nur in dem Blechgefäß enthalten.

Reinigung der atmosphärischen Luft:

Die Luft irgend eines eingeschlossenen Raumes kann außer den angeführten Körpern, von denen sich Wasserdunst oder Kohlensäure in belästigender und letztere in gefährlicher Menge ansammeln können, noch verschiedene andere Stoffe enthalten, die sie für den Athmungs- und Verbrennungsproceß untauglich machen. Eine der gefährlichen Verunreinigungen der Luft ist die mit einem Uebermaß von Kohlensäure, welche sich besonders in tieferen Erdhöhlen und in Räumen ansammelt, worin sich gährende Flüssigkeiten, wie Bier, Wein, Branntweingut u. s. w. befinden, oder worin kohlenstoffhaltige Substanzen verbrannt werden. Diese schädliche Beimengung ist jedoch eben so leicht zu erkennen, wie zu beseitigen. Die Kohlensäure ist nemlich, wie schon in der nächsten Vorlesung angegeben werden wird, eine ziemlich schwere Gasart und sammelt sich daher gewöhnlich nur in der Tiefe an; in der sechsten Vorlesung (s. S. 55.) ist aber angeführt worden, daß sie das Verbrennen durchaus nicht unterhält

a) von Kohlensäure;

und daß sie von Kalkwasser absorbirt wird; diese beiden Eigenschaften geben uns die Mittel zu ihrer Erkennung und Beseitigung. Tritt man in einen Raum, wo man eine Ansammlung von Kohlensäure zu befürchten hat, so muß dieses mit einem brennenden Licht geschehen, welches augenblicklich verlöschen wird, wenn sich die Kohlensäure in einer ziemlichen Höhe angesammelt hat; findet kein Verlöschen statt, so taucht man das Licht tiefer und prüft auf diese Weise bis in die unterste Luftschicht. Findet nun eine Verlöschung statt, die nicht von einer anderen Ursache, wie Zugluft, abgeleitet werden kann und läßt sich nicht durch Oeffnungen am Boden die schwere Kohlensäure ableiten, so hat man weiter nichts zu thun, als einen dicken Brei von gebranntem Kalk und Wasser an mehrere Punkte des Raumes zu werfen, durch welchen in kurzer Zeit alle vorhandene Kohlensäure entfernt wird. Ueberhaupt ist es gut, an Orten, wo sich Kohlensäure in großen Mengen entwickeln und ansammeln kann, wie z. B. in tief gelegenen Gährkellern, an verschiedenen Stellen in hölzernen Gefäßen gebrannten Kalk anzubringen und von Zeit zu Zeit zu erneuern; es wird hierdurch nicht allein die Kohlensäure fortwährend absorbirt, sondern auch die Feuchtigkeit entfernt, indem sie von dem Kalk angezogen und dieser in kohlensauren Kalk (und Kalkhydrat) verwandelt wird. Mitunter ist zur Entfernung der Kohlensäure in tiefer gelegenen Orten ein ein- oder mehrmaliges Hineinschießen hinreichend, indem dadurch die ganze Luftmasse in Bewegung kommt und zum großen Theil herausgetrieben und durch zuströmende äußere reine Luft ersetzt wird. An Orten, wo kohlenstoffhaltige Substanzen ohne gehörigen Zufluß von atmosphärischer Luft verbrennen, wird deren Kohlenstoff nicht vollständig in Kohlensäure, sondern zum Theil in eine niedrigere Oxydationsstufe, in Kohlenoxyd, verwandelt, das ebenfalls gasartig und nicht athembar ist. Diese Verunreinigung kann besonders in solchen Zimmern und Räumen eintreten, wo die darin befindlichen Oefen von Innen geheizt werden und die Züge mit Klappen versehen sind, um nach dem Verlöschen des Feuers durch Schließen derselben die schnelle Abkühlung des Ofens zu verhindern. Geschieht dieses Verschließen zu bald,

b) von Kohlenoxyd;

so kann der Kohlenstoff des Brennmaterials sich nicht vollständig oxydiren und das dabei entstehende Kohlenoxyd nicht entweichen, sondern tritt durch die Ofenthüre in das Zimmer, wo es sich alsbald durch ein beklemmendes Gefühl kund giebt und nach längerem Aufenthalt darin, z. B. beim Schlafen in einem solchen Zimmer, den Tod veranlaßt. (Es ist jedoch diese Verunreinigung der Luft gehörig von dem Dunst zu unterscheiden, der sich beim Anfeuern längerer Zeit aufbewahrter Holzkohlen entwickelt, worauf wir später zurückkommen werden). Die Luft eines eingeschlossenen Zimmers, welche mit dieser niedrigen Oxydationsstufe des Kohlenstoffs vermischt ist, kann man durch Oeffnen des Ofenzuges und der Fenster entfernen. In den tieferen Stollen mancher Bergwerke, namentlich in denen der Steinkohlenbergwerke sammelt sich ein kohlenstoffhaltiges Wasserstoffgas an, welches sich nach der Vermischung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft bei Annäherung eines brennenden Körpers wie das reine Wasserstoffgas entzündet und bei größeren Massen furchtbare Explosionen verursacht, durch welche schon viele Menschenleben vernichtet und manche Bergbauten zerstört worden sind und noch werden. Der arme Bergmann war früher gezwungen, bei dem schwachen phosphorischen Lichte zu arbeiten, das beim Zusammenreiben von Kieselsteinen entwickelt wird, wenn er nicht durch die Benutzung eines brennenden Körpers sein und seiner Mitarbeiter Leben gefährden wollte, bis endlich durch eine höchst nutzreich angewendete Entdeckung eines englischen Chemikers — Humphry Davy — eine Lampe eingeführt wurde, welche die Anwendung eines brennenden Körpers gestattet, um die mit der gefährlichen Gasart vermengten Räume, wenn auch nur in einem schwachen Grade, zu beleuchten; es ist dieses die sog. Sicherheitslampe, über deren Construction in der nächsten Vorlesung Belehrung gegeben wird. Es sind auch, aber mit wenig günstigem Erfolge, Versuche angestellt worden, die explodirende Luft aus Stollen durch große Luftpumpen zu entfernen. — Weingeist- und besonders Aetherdämpfe können, wenn sie in größerer Masse der Luft mitgetheilt worden sind, ganz ähnliche Explosionen verursachen, als das gekohlte Wasserstoffgas und

c) von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Weingeist- und Aetherdämpfen;

man muß sich deßhalb bei der in der neuesten Zeit aufgekommenen Methode, bei chirurgischen Operationen die Individuen durch Aetherdampf zu betäuben und gegen den Schmerz gefühllos zu machen, sehr vorsichtig benehmen, um nicht bei der Entfernung eines alten Uebels ein neues und vielleicht schlimmeres hervorzurufen. Solche Zimmer, in welchen viel Aether verdunstet, müssen immer luftig erhalten werden. Saure Dämpfe lassen sich ebenfalls leicht durch Luftzug oder, wenn dieser unmöglich ist, durch Aufstellung von gelöschtem Kalk oder noch schneller durch Ammoniak beseitigen, so wie dessen Dünste, wo sie unangenehm oder störend sind, durch saure Dämpfe neutralisirt werden.

d) von sauren und Ammoniakdämpfen;

Außer diesen angeführten wägbaren Körpern finden sich zuweilen noch andere Stoffe vor, die wir nur durch den Geruchssinn oder durch die Wirkungen kennen; hierher ist das riechende Wesen zu rechnen, welches von vielen vegetabilischen und animalischen Körpern der Luft mitgetheilt wird, so wie die stinkenden Effluvien von faulenden Thier- und Pflanzenkörpern und die Miasmen, wie sie bei gewissen Krankheiten entwickelt werden. Der Geruch und die Wirkungen aller dieser Stoffe lassen sich meist durch Räucherungen mit Chlor, Salpetersäure oder Essigsäure beseitigen; da aber diese Körper, wenn sie in Krankenzimmern angewendet werden sollen, die daselbst befindlichen Individuen mehr oder weniger belästigen, so lassen sie sich nicht immer anwenden. Wir haben aber dann in der Pflanzenkohle ein fast unübertreffliches Luftreinigungsmittel für eingeschlossene Räume; wird nemlich diese im frisch geglühten und in einem verschlossenen Raume erkalteten Zustand auf Siebe ausgebreitet und an Orte gestellt, wo die Luft am meisten in Bewegung ist, z. B. in geheizten Zimmern oberhalb des Ofens, so werden aus dieser bald alle riechenden und nachtheilig wirkenden Stoffe beseitigt und entfernt gehalten, wenn zu gehöriger Zeit die Kohlen erneuert werden. Diese Eigenschaft der Kohle, auf die wir wieder in der nächsten Vorlesung zurückkommen und daselbst weiter kennen lernen, ist auch die Ursache, weßhalb längere Zeit an der Luft gelegene Kohlen beim Erhitzen den so be-

e) von anderen Stoffen.

Luftreinigung der Krankenzimmer.

täubend wirkenden Dunst entwickeln, der gewöhnlich Kohlendunst genannt und dem Kohlenoxyd zugeschrieben wird.

Elfte und zwölfte Vorlesung.

Ueber den Kohlenstoff und dessen Verbindungen und über die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper.

Holzverkohlung.

Wenn man irgend einen Körper des Pflanzen- oder Thierreiches, der nicht die Eigenschaft hat, bei erhöhter Temperatur als Ganzes zu verdampfen, d. h. unzersetzt flüchtig zu sein, z. B. ein Stück Holz mittels einer vielflammigen Weingeistlampe in einer Glasröhre erhitzt, welche durch eine kleine Röhre mit einem in einem mit Wasser gefüllten Gefäß befindlichen Kühlapparat luftdicht verbunden und dieser mit einer Gasleitungsröhre, welche unter einer mit Wasser gefüllten und gesperrten, in der Oeffnung mit einem Hahn und engem Rohr versehenen Glocke mündet, versehen ist, so wird man im Anfang der Erhitzung eine Bräunung des Holzes und alsbald die Entwicklung von Dämpfen wahrnehmen, die sich zum Theil in dem Kühlapparat verdichten, zum Theil aber als Gas nach der Glocke gehen; diese letztere Erscheinung dauert so lange an, bis sich das Holz in eine reine schwarze Substanz verwandelt hat. Nach dem Erkalten der Röhre wird man den Rückstand von derselben Form und Struktur, wie das Holz vor dem Erhitzen hatte, dagegen aber in einen Körper verwandelt finden, der unter dem Namen **Kohle** bekannt ist. Diese Umwandlung der Pflanzen- und Thierkörper wird die **Verkohlung** derselben und die Operation selbst, da sie mit der Bildung von Flüssigkeiten verbunden ist, welche bei der Verdichtung in Tropfen übergehen, die **trockene Destillation** genannt. Die Produkte der trockenen Destillation sind im Allgemeinen dieselben wie in dem vorliegenden Fall, nemlich 1) verschiedene Luftarten, die sich in der Glocke ansammeln, 2) Flüssigkeit, welche sich in dem Kühlapparat ver-

Produkte der trockenen Destillation.

dichtet und aus einer öligen, welche im Allgemeinen Theer genannt wird und ein Gemische verschiedener öliger Körper ist, und einer wässerigen besteht, welche letztere bei Abwesenheit von Stickstoff vorzugsweise Essigsäure und sog. Holzgeist, bei Gegenwart von Stickstoff aber Ammoniak enthält, und 3) Kohle als Rückstand. Die Verkohlung des Holzes wird sehr häufig vorgenommen und zwar, um entweder nur die Kohle zu gewinnen oder, mit Nebengewinnung von dieser, um die Flüssigkeiten zu benutzen. Beabsichtigt man nur die Gewinnung von Kohle, so geschieht dieses in den sog. Kohlenmeilern, welche aus über einander geschichteten Holzscheiten bestehen und mit Rasen und nasser Erde bedeckt sind. Vor dem Bedecken der Holzstöße werden diese in der Mitte durch glühende Kohlen in Brand gesetzt und dann durch stellenweises Einstechen mit einem Holzstab (sog. Schürbaum) am Boden und in der Höhe der Bedeckung durch den Zutritt der frischen und Abgang der entsauerstofften Luft und flüchtigen Verkohlungsprodukte eine mäßige Verbrennung unterhalten und durch Schließen der alten und Anbringen neuer Oeffnungen von einem Orte zum anderen geleitet, bis der ganze Meiler verkohlt ist, was man daran erkennt, daß aus den Oeffnungen kein Rauch oder keine hohe Flamme mehr emporsteigt, worauf die sämmtlichen noch vorhandenen Oeffnungen geschlossen werden; nach dem Erkalten des ganzen Meilers wird die Decke und die äußere Holzschicht entfernt, indem diese noch gar nicht oder nur theilweise verkohlte Stücke enthält. Man hat auch, um die Verkohlungsprodukte nebenbei zu gewinnen, unter den Meilern Kanäle angebracht, in welche jene eintreten und sich hier verdichten müssen. Gewöhnlich stellt man aber die Verkohlungsprodukte in einer dem obigen Apparat ähnlichen Vorrichtung dar, indem man die Holzscheite in große eiserne Cylinder bringt, die durch gleiche Röhren mit dem Abkühlungsapparat, welcher meist aus mehreren, durch Röhren verbundenen Fässern oder auch aus einem in fließendem Wasser liegenden eisernen Cylinder besteht, in Verbindung stehen; jene Cylinder, von denen mehrere in einem Ofen liegen können, werden nach dem Verschluß mit eisernen Deckeln und Kitt sowohl durch ein passendes Brennmaterial,

Meilerverkohlung.

Kesselverkohlung.

als auch und namentlich nach der beginnenden Zersetzung des innen befindlichen Holzes durch Zuleitung und Verbrennung der in dem Kühlapparat nicht verdichteten Dämpfe und Gase erhitzt. Zur Ersparung von Feuermaterial wird der Verkohlungsproceß nicht unterbrochen, sondern, nachdem die erste Füllung vollständig verkohlt ist, der Deckel geöffnet und der Inhalt rasch in verschließbare eiserne Gefäße geschurft, worauf der Cylinder wieder mit dem Holz angefüllt und verschlossen wird.

Form der Kohle.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Kohle, welche man wegen ihrer Abstammung als Holz- oder Pflanzenkohle von anderen Kohlenarten unterscheidet, hat immer noch deutlich die Form des ursprünglichen Körpers; am schönsten erhält sich diese, z. B. die von getrockneten Blumensträußen, Zweigen u. s. w., so wie auch von zusammengerolltem Papier, von geflochtener oder gesponnener Pflanzenfaser u. s. w., wenn man solche Körper in einem hinreichend großen Tiegel vorsichtig mit Sand umgiebt und bedeckt und jenen zwischen Kohlenfeuer so lange erhitzt, als an der Oberfläche des Sandes noch brennbare Dämpfe auftreten; nach dem Erkalten und vorsichtigen Abgießen des Sandes wird man die verkohlten Körper ganz in derselben Form erhalten, wie sie vor der Erhitzung waren.

Besondere Eigenschaften der Kohle.

Die Kohle zeichnet sich durch einige ganz besondere Eigenschaften aus, von denen man im Leben die mannichfaltigsten Anwendungen macht. Sie kann nemlich nicht allein in keinem Fall in Fäulniß oder Verwesung übergehen, weßhalb sie häufig unter Grenzsteine als Merkmal derselben mit eingegraben wird, sondern sie schützt auch organische Substanzen gegen Fäulniß. Diese Eigenschaft ist schon den Römern (und wahrscheinlich auch anderen Völkern des Alterthums) bekannt gewesen, indem das heutige Verfahren, Holz, welches zu Erd- und Wasserbauten benutzt wird, durch theilweises Verkohlen gegen Verwesung zu schützen, bereits von den Römern benutzt wurde, wie daraus hervorgeht, daß man im vorigen Jahrhundert bei der Reinigung der Themse in einer

Schutzmittel gegen Verwesung und Fäulniß.

beträchtlichen Tiefe wohl erhaltene oberflächlich verkohlte Pfahlstücke eingerammt fand und gelehrte Forschungen es wahrscheinlich machen, daß dieselben zur Zeit Cäsars von den Römern behufs eines Brückenbaues eingeschlagen worden sind. Die Kohle schützt aber nicht allein das Holz und andere Körper organischen Ursprunges gegen Fäulniß, sondern hebt dieselbe, wenn sie bereits eingetreten ist, auch wieder auf. So dienen inwendig verkohlte Fässer zur längeren Aufbewahrung des Wassers, z. B. auf Seereisen; die schwache Lage von Kohle, womit die innere Wand der Fässer bedeckt ist, schützt nicht allein das Wasser gegen Fäulniß, sondern auch den übrigen Theil des Holzes gegen Zerstörung. Selbst das öfters wiederholte Einlegen von Kohlen in Wasser, welches in nicht verkohlten Fässern aufbewahrt wird, verhindert die Fäulniß oder hebt dieselbe wieder auf, und Wasser, welches durch die Fäulniß organischer Substanzen einen unangenehmen Geruch und Geschmack erhalten hat, verliert durch die Kohle beides und wird wieder trinkbar. Auf dieser Eigenschaft beruht die Einrichtung des Wasserreinigungsapparates, der in der achten Vorlesung (S. 125 f.) beschrieben worden ist. Auch andere leicht zersetzbare Lebensmittel können unter Beihülfe von Kohle für eine lange Zeit brauchbar erhalten werden. Fleisch läßt sich durch Einschlagen in eine hinreichende Menge Kohlenpulver lange Zeit unverändert erhalten und wird durch dasselbe, wenn es bereits faulig geworden, wieder wohlschmeckend; Cadaver, welche längere Zeit aufbewahrt werden sollen, werden für diesen Zweck mit Kohlenpulver angefüllt und umgeben. Kartoffeln, welche zwischen oder in der Nähe von Kohlen liegen, kommen nicht allein nicht zum Keimen, sondern sie verderben auch nicht und selbst solche Stücke, die von der in der neuesten Zeit in so großer geographischer und gefahrdrohender Ausbreitung aufgetretenen Kartoffelkrankheit befallen sind, werden durch die Kohle gegen die weitere Verbreitung dieser Krankheit gesichert und gesunde Kartoffeln gegen die Ansteckung geschützt. Diese höchst wohlthätige Eigenschaft der Kohle kann nicht hinreichend genug hervorgehoben werden, da sie leider nur zu wenig benutzt wird und jährlich unschätzbare Massen von diesem unersetzlichen Nahrungsmittel

Als Schutzmittel gegen die Kartoffelkrankheit.

verloren gehen. Der Einwand, welcher gegen dieses Schutzmittel gemacht wird, nemlich daß es im Großen nicht ausführbar sei, ist ein zu trivialer, und der Geldaufwand nur ein augenblicklicher, indem die Kohlen durch diese Verwendung nichts an Werth verlieren und entweder nach der Räumung der Kartoffelvorräthe wieder verkauft oder für die nächste Ernte durch Ausglühen wieder brauchbar gemacht werden können. Es kann also dieses Schutzmittel in den größten Oekonomien, wo oft mehrere 1000 Wispel Kartoffeln zu verschiedenen Zwecken aufbewahrt werden müssen, angewendet werden und es läßt sich mit Gewißheit annehmen, daß selbst gesunde Kartoffeln durch die Aufbewahrung zwischen Kohlen längere Zeit wohlschmeckend erhalten werden, indem sie, wie bereits oben erwähnt, ihre Keimkraft nicht entwickeln können.

Absorption von Dämpfen und Gasarten durch Kohle.

Eine andere, sehr merkwürdige Eigenschaft der Kohle ist die, die Dämpfe und Gasarten in verschiedenen Graden in sich aufzunehmen und zu verdichten; das auffallendste Beispiel hierfür zeigt das bereits bekannte Ammoniakgas; wenn man von diesem eine Quantität über Quecksilber auffammelt und dann ein Stück frisch ausgeglühte Kohle zutreten läßt, welches ohngefähr $\frac{1}{90}$ oder $\frac{1}{80}$ von dem Volumen des Gases beträgt, so wird dieses alsbald mit großer Geschwindigkeit verschwinden. Ein anderes Beispiel giebt uns jedes längere Zeit an der Luft gelegene Stück Kohle; bringt man ein solches unter Wasser, so wird man davon eine große Zahl Luftbläschen aufsteigen sehen, indem die Zwischenräume der Kohle durch Wasser nach und nach angefüllt und die darin enthaltene Luft verdrängt wird. Erhitzt man ein anderes Stück längere Zeit gelegene, anscheinend ganz trockene Kohle in einer Glasröhre, welche mittels eines durchbohrten Korkes mit einer ∫förmigen Gasleitungsröhre verbunden ist, und bringt die Mündung derselben unter eine mit Wasser gefüllte und darin umgestürzte Glasröhre, so wird man nicht allein in der Röhre die Entwicklung von Wasserdämpfen und ein durch die plötzliche Dampfbildung bedingtes Geräusch und Zerspringen der Kohle, sondern auch in der Röhre das Auftreten von Luftblasen wahrnehmen. Die Fähigkeit der Kohle, Wasserdunst zu ab-

sorbiren, ist die Ursache, weßhalb in Berührung mit Kohlen stehende Kartoffeln nicht keimen, sondern austrocknen, die Keimkraft aber nur unter Gegenwart von Wasser möglich ist; auch benutzt man diese Eigenschaft, um eiserne oder stählerne Geräthschaften gegen durch die atmosphärische Feuchtigkeit bedingtes Rosten zu schützen, indem man jene zwischen Kohlenpulver aufbewahrt. — Frisch geglühte und gepulverte Kohle kann sich an der Luft durch die vermöge der vielseitigeren Berührung vermehrte Absorptionsfähigkeit gegen Gasarten und zufolge der hiermit verbundenen Wärmeentwicklung so weit erhitzen, daß sie sich entzündet, eine Eigenschaft, die man besonders in Pulvermühlen berücksichtigen muß, um Unglücksfällen vorzubeugen.

Absorption von riechenden Stoffen: a) aus der Luft;

Innig mit der Absorptionsfähigkeit der Kohle gegen Gasarten und Dämpfe hängt die Eigenschaft derselben zusammen, riechende Stoffe aufzunehmen, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in zwei leere Gläser einige Züge Cigarrenrauch bläst, dann in eins der Gläser etwas frisch ausgeglühte Kohle bringt und hierauf beide Gläser gut verschließt; untersucht man nach einiger Zeit den Inhalt der Gläser durch den Geruchssinn, so wird man in dem Glas, in welches die Kohle gegeben wurde, gar nichts wahrnehmen, den Inhalt des anderen aber höchst unangenehm riechend finden. In der letzten Vorlesung (S. 195.) haben wir eine höchst nützliche Anwendung von dieser Eigenschaft der Kohle, diese nemlich als luftreinigendes Mittel für Krankenzimmer zu benutzen, bereits kennen gelernt. Aber auch riechende Stoffe, die in Flüssigkeiten gelöst sind, werden von der Kohle angezogen, welche Eigenschaft besonders benutzt wird, um das riechende Wesen der gewöhnlichen Branntweinsorten zu entfernen. Der Geruch derselben wird durch besondere ölige Substanzen, die man Fuselöle nennt, bedingt und man kann ihn an jedem rohen Kartoffelbranntwein wahrnehmen und denselben daraus entfernen, wenn man letzteren einige Zeit mit einer hinreichenden Menge frisch geglühter und gröblich gepulverter Kohle schüttelt. Im Großen wird die Entfernung des Fuselöles, die Entfuselung, gewöhnlich auf

b) aus Flüssigkeiten.

Entfuseln des Branntweines.

die Weise vorgenommen, daß man den Branntwein in aufrecht stehenden, an der Wand in verschiedenen Höhen mit Hähnen versehenen Fässern auf jedes Oxhoft mit 12 bis 20 Pfund frisch geglühter und gröblich gepulverter Kohle unter öfterem Umrühren einige Tage in Berührung läßt und dann nach dem Absetzen von oben herab durch die Hähne den Branntwein klar abläßt, den von der Kohle zugleich absorbirten aber entweder (in verdünntem Zustand) durch mehrmaliges Waschen mit Wasser, oder mehr concentrirt durch Destillation mit etwas Wasser auszieht. Man kann aber weit zweckmäßiger eine nach Art des Wasserreinigungsapparates (vgl. S. 125 f.) mit Weglassung der einzelnen Sandschichten eingerichtete Vorrichtung zur Entfuselung des Branntweins anwenden, welche ebenfalls längere Zeit thätig ist und zuletzt den absorbirten Branntwein durch Aufgießen von Wasser verdrängen.

Absorption von Farbstoffen

Die Kohle hat auch die Eigenschaft, verschiedene farbige Stoffe aus ihren Lösungen anzuziehen, so daß letztere farblos erscheinen und auf diese Weise die Lösungen verschiedener Stoffe, welche mit farbigen Körpern verunreinigt sind, gereinigt werden können. Von dieser Eigenschaft der Kohle kann man sich schnell überzeugen, wenn man feinen Rothwein mit etwas Kohle einige Zeit schüttelt; bringt man dann das Ganze auf ein Filter, so wird keine rothe, sondern eine farblose Flüssigkeit ablaufen. Die Kohle ist also ein ausgezeichnetes Mittel, um rothen oder mißfarbigen Wein zu entfärben, aber sie darf nicht zu diesem Zweck verwendet werden, indem sie auch anderseits und eben in diesem Fall nachtheilig wirkt, denn wenn man die farblose Flüssigkeit durch die Geruchs- und Geschmacksorgane untersucht, so wird man finden, daß sie weder die Blume, noch den eigenthümlichen Geschmack mehr besitzt. Es ist ferner bei der Anwendung von Kohle zur Entfärbung von Flüssigkeiten zu berücksichtigen, daß sie auch verschiedene Stoffe, namentlich mehrere Metallsalze (zum Theil durch Zersetzung derselben) und verschiedene organische Verbindungen anzieht, daß also, wenn Lösungen derselben

und anderen Körpern.

entfärbt würden, mit den Farbstoffen auch der andere Körper der Lösung entzogen würde.

Ursache der Wirkungen der Kohle.

Die Ursache dieser verschiedenen Eigenschaften der Kohle ist die durch die ungemeine Porosität derselben bedingte Capillarthätigkeit oder Haarröhrenanziehung *), der zufolge

---

Adhäsion.

*) Die Capillarthätigkeit ist eine Modification der Adhäsion d. h. derjenigen Kraft, der zufolge zwei Körper, ohne zu einem Ganzen vereinigt zu sein, mehr oder minder stark zusammenhängen; zwei ebene Platten bleiben mit einer gewissen Stärke zusammenhängen, wenn man sie fest an einander reibt und drückt, so daß die eine Platte die andere nebst einem angehängten kleinen Gewicht heben kann. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß die an der Oberfläche befindlichen Theilchen des einen Körpers eine Anziehung auf die des anderen Körpers ausüben, und daß diese Anziehung um so stärker wird, je mehr sich die Theilchen berühren können, wie dieses durch zwei ebene Platten gezeigt wird, während kugeliche Körper, die sich nur in einem Punkt berühren, keine wirkliche Anziehung äußeren. Diese Anziehung der Körper findet nicht allein zwischen festen und festen, sondern auch zwischen festen und flüssigen oder luftförmigen und zwischen flüssigen und luftförmigen Körpern statt. Diese Anziehung, welche auch die Flächenanziehung genannt wird, äußert sich mitunter mit einer so großen Kraft, daß die einzelnen Körper ohne Zerstörung nicht von einander getrennt werden können; so ist der Granit weiter nichts als ein Gemenge von Quarz, Feldspath und Glimmer, die aber vermöge der Flächenanziehung so an einander haften, daß sie sich nicht von einander trennen lassen. Die Ursache dieses innigen Zusammenhanges des Granites ist jedenfalls dieselbe, wie die des Mauerwerkes, daß nemlich der eine oder der andere Bestandtheil bei der Bildung des Granites im flüssigen oder weichen Zustand war, wie der mit Wasser zu einem dicken Brei angerührte Kalk oder Lehm zwei Körper so fest verbindet, daß sie nach dem Austrocknen als ein Ganzes erscheinen. Mauerwerk aus porösen Steinen hält fester zusammen, als aus glatten, indem bei jenen die Oberfläche vermehrt ist und der weiche Mörtel die Zwischenräume ausfüllt.

Capillaranziehung.

Die Flächenanziehung zwischen festen und flüssigen Körpern ist in vielen Fällen so stark, daß letztere dem Gesetz der Schwere entgegen an ersteren in die Höhe steigen und zwar um so höher, je mehr sich die Flächen der festen Körper nähern. Wenn man z. B. in ein mit Wasser versehenes Gefäß zwei Glasstreifen so einsetzt, daß sie sich unten berühren, nach oben aber etwas aus-

an den Wänden der Poren sich sowohl feste, als auch flüssige und luftförmige Körper anhängen. Wird die Porosität

---

einander stehen, so wird sich das Wasser an den inneren Flächen der Glasstreifen in die Höhe ziehen und zwar um so höher, je mehr die äußeren Theile der Streifen sich genähert werden. Am auffallendsten zeigt sich die Erscheinung in einem sog. Haarröhrchen, weßhalb man sie auch die Haarröhrchenkraft, Capillarität oder Capillaranziehung genannt hat. Bringt man nemlich verschieden weite, offene Glasröhren in Wasser (welches mit irgend einem Körper gefärbt ist), so wird dieses in denselben bis zu einem gewissen Punkt, der aber um so höher als die Röhre enger ist, steigen, bis das Gewicht der Flüssigkeitssäulen mit der Capillarität im Gleichgewicht steht. Alle porösen Körper wirken, da die Poren doch nichts anderes sind, als eine große Anzahl unregelmäßig zusammengehäufter Haarröhrchen, capillarisch und saugen Wasser und andere Flüssigkeiten nicht nur ein, sondern heben dasselbe zuweilen bis zu einer beträchtlichen Höhe. Hierauf beruhen eine Menge täglicher Erscheinungen und Verrichtungen; so pumpt der Docht der Lampen und Kerzen das flüssige oder flüssig gemachte Brennmaterial in die Höhe; Schwamm, Leinwand, ungeleimtes Papier u. s. w. dienen zum Abtrocknen d. h. zum Aufsaugen von Flüssigkeiten; in Sand und anderen porösen oder zerklüfteten Gebirgsarten wird Wasser bis zu bedeutenden Höhen gehoben und als Quellwasser wieder zu Tage gebracht. Mauerwerke von porösen Steinen auf nassem Grund saugen fortwährend Wasser in die Höhe und werden deßhalb erst nach der Trockenlegung des Grundes trocken. Die Capillarität enger Röhren überwältigt sogar in manchen Fällen die lösende Kraft verschiedener Flüssigkeiten, indem darin aufgelöste Körper an der inneren Wand ausgeschieden werden, wie z. B. Rothwein, in einer engen Röhre capillarisch aufgezogen, seinen Farbstoff darin absetzt. Auf dieser Eigenschaft beruht auch die Wirksamkeit der Pflanzenkohle als eines porösen Körpers, so wie das Färben der Pflanzen- und Thierfasern, welche weiter nichts als Haarröhrchen sind und nach dem Spinnen und Weben durch Uebereinanderlagerung der einzelnen Haarröhrchen noch stärker capillarisch wirken. Die natürliche, so wie die oben beschriebene künstliche Reinigung des Wassers wird durch die Porosität derjenigen Körper bedingt, durch welche es dringt.

Filtriren.

Auf der Capillarwirkung beruhen einige sowohl bei chemischen Versuchen als auch im allgemeinen Leben häufig vorkommende Operationen, nemlich die Scheidung der Flüssigkeiten von unlöslichen aufgeschwemmten Körpern mittels des Durchseihens

der Kohle vermehrt, was auf die Weise geschieht, daß man sie mit der Auflösung von kohlensaurem Kali anrührt und

---

oder Filtrirens. Man wendet hierzu die verschiedenartigsten porösen Körper an, je nach dem Zweck und der Natur der Flüssigkeit. Leinene, baumwollene oder wollene Gewebe werden in Form von Tüchern, Säcken und Beuteln, Meerschwämme in ihrer ursprünglichen Form zum Durchseihen benutzt; manche Flüssigkeiten müssen auch durch Sand, gepulvertes Glas, durch Bimstein, Asbest u. s. w. geseiht werden. Das gewöhnlichste Material ist aber das ungeleimte Papier, welches eine fest zusammenhängende Masse von einzelnen Pflanzenfasern, also von Haarröhrchen ist. Für ganz gewöhnliche Zwecke kann oft das sog. graue Löschpapier verwendet werden, während man bei chemischen Arbeiten Druckpapier und zwar dieses um so reiner und feiner (als reinstes und feinstes das sog. Josephspapier) anwenden muß, je mehr von den Resultaten der chemischen Untersuchung der wissenschaftliche Werth abhängig ist. Das Papier ist in irgend eine passende Form zusammenzulegen und aufzufalten, was davon abhängig ist, ob vorzugsweise der zurückbleibende feste Körper oder die durchgehende Flüssigkeit zu berücksichtigen ist. Gewöhnlich ist zum Einstellen des zusammengelegten und ausgefalteten Stück Papiers, welches das Filter heißt, ein Trichter nothwendig; man kann aber auch in solchen Fällen, wo das Filtriren rasch geschieht, das Papier nicht zu sehr erweicht wird und die Masse der auf einmal aufzugießenden Flüssigkeit nicht zu groß ist, recht gut ohne Trichter auskommen. Man wählt ein gesundes Stück Papier aus, schneidet aus diesem einen Kreis, schlägt es zusammen und bricht es von einer Seite in ein reichliches Viertel des Halbkreises, worauf man den übrigen Theil des Halbkreises darüber schlägt; dann wird der zuerst gebildete doppelte Papierwinkel und mit ihm die übrigen Winkel aus einander gefaltet, wodurch man das Filter überall dreiwändig erhält; ein solches Filter wird in einen Glascylinder oder in ein anderes passendes Gefäß nebst zwei Glasstäben gesetzt, wodurch theils die Communication der inneren und äußeren Luft erhalten, theils dem Filter selbst mehr Festigkeit gewährt wird und es auch bei einiger Vorsicht ohne Gefahr aus einem Gefäß in das andere gebracht werden kann. Für Trichter, deren erweiternder Theil einen Winkel von 45° bildet, hat man die Filter in der Art zu machen, daß der Kreis zweimal zusammengeschlagen und dann der Winkel aus einander gefaltet wird, so daß das Filter auf der einen Hälfte eine einfache, auf der anderen eine dreifache Wand hat. Beim Einstellen in den Trichter können einige Stäbe mit eingelegt werden, um das zu feste Anliegen zu beseitigen. Diese Art von Filter wird vorzüglich da ange-

Filter.

Einfaches Filter.

das Ganze zur Trockne verdunstet, glüht und wieder auslaugt, so wird eine Kohle erhalten, die viel stärker als zuvor und kräftiger als die später zu beschreibende Knochenkohle wirkt, während eine dichte geschmolzene Kohle, z. B. die Coaks, nur in schwachem Grade oder gar nicht capillarisch wirkt.

Kohle als Reductionsmittel.

Die Kohle wird auch sehr häufig, sowohl im Großen als im Kleinen, als ein ausgezeichnetes Reductionsmittel für die verschiedenen Oxyde, namentlich für die Metalloxyde benutzt, indem sie sich bei einer hinreichend hohen Temperatur mit deren Sauerstoff nach Umständen zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd oder auch in ein Gemenge beider verbindet.

Knochenverkohlung.

Wenn man statt des Holzes Knochenstücke in einer Retorte, welche mit einem Verdichtungsapparat und dieser mit einem Apparat zur Aufsammlung von Luft verbunden ist, mittels der Flamme einer starken Weingeistlampe erhitzt, so hat man dieselben Erscheinungen und Produkte wie bei der Verkohlung des Holzes, nur daß das obige Destillat einen unerträglich stinkenden Geruch hat und, wie bei der Verkohlung der Hornspäne (s. S. 143 f.), Ammoniak enthält. Die zurückbleibende Kohle, im Allgemeinen **Thierkohle**, im

---

wendet, wo man nur mit dem festen Körper zu thun hat und ihn dann mit Hülfe der (S. 168 f.) beschriebenen Spritzflasche leicht nach einem Punkt zusammen spülen kann. Ist jedoch der Zweck, eine Flüssigkeit von unlöslichen Körpern zu reinigen, so findet das Durchseihen weit rascher in dem vielfachen Filter statt; dieses erhält man dadurch, daß man den zusammengelegten Halbkreis fürerst viertelt und dann jedes Viertheil noch einmal nach innen, dann aber jedes Achttheil nach außen bricht, so daß das Papier die Form eines Fächers erhält. Hierdurch wird dem Filter eine größere Oberfläche gegeben und es geht die Flüssigkeit rascher hindurch, besonders da sie nur wenig Widerstand an der Trichterwand findet. Damit aber die Operation des Filtrirens rasch von statten geht, muß man in allen Fällen das Filter selbst vor dem Aufgießen der trüben oder Stoffe gelöst enthaltenden Flüssigkeit mit etwas der reinen Flüssigkeit benetzen, damit die Poren von dieser, aber nicht von den trübenden oder gelösten Theilen angefüllt werden, wodurch die Operation sehr verlangsamt oder gar unterbrochen werden könnte.

Vielfaches Filter.

besonderen Knochenkohle genannt, hat noch die Form der verwendeten Knochen und unterscheidet sich von der gewöhnlichen Pflanzenkohle durch die Gegenwart von Kalk- und einigen anderen Salzen und von Stickstoff, hat aber dieselben Eigenschaften und zeichnet sich besonders durch ihre entfärbende Kraft aus, weßhalb sie vorzugsweise zum Entfärben von Flüssigkeiten und namentlich zum Entfärben des Zuckersaftes benutzt wird. Sie wird zu diesem Zweck im grobgekörnten Zustand verwendet, muß aber, wenn sie nicht einen Uebelstand herbeiführen soll, zuvor gereinigt werden. Die Knochenkohle enthält nemlich einige Procente solcher Stoffe, die sich zum Theil in Wasser und wässerigen Flüssigkeiten, zum Theil in saurem Wasser lösen und beim Eintrocknen die Eigenschaft haben, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen. Da der Zuckersaft eine Säure oder saures Salz als Edukt, zum Theil auch eine Säure als Produkt enthalten kann, so löst er diese Stoffe aus der Knochenkohle und jene gehen beim Eindicken und Krystallisiren des Saftes mit in die Masse über, wodurch diese, der Brodzucker, die Eigenschaft erhält, auf dem Lager feucht zu werden. Durch Behandeln der Kohle mit sehr verdünnter Salzsäure (und nachheriges Auswaschen mit reinem Wasser) werden diese störenden Stoffe beseitigt. Die kräftigste thierische Kohle wird bei der Bereitung des Blutlaugensalzes gewonnen, da die beim Schmelzen in die Kohle eindringende Salzmasse, welche nachher durch Wasser wieder ausgelaugt wird, jene äußerst porös macht.

Knochenkohle.

Reinigung derselben.

Bei der trockenen Destillation der Braunkohlen und des Torfes wird, je nach der Natur und Güte dieser Stoffe, neben den gasigen und flüssigen Produkten, welche sich den Holzverkohlungsprodukten analog verhalten, ebenfalls eine Kohle erhalten, welche mehr oder weniger erdige Stoffe enthält und in größerem oder geringerem Grade entfärbende Eigenschaften zeigt, weßhalb man sie, namentlich die von der Braunkohle, an einigen Orten zur Entfärbung des Zuckersaftes benutzt; gewöhnlich werden aber diese Naturprodukte nur deßhalb der Verkohlung unterworfen, um theils ihre relative Hitzkraft zu vermehren, theils aber auch und beson-

Andere Arten von Kohle.

ders deßhalb, um den bei ihrer Verbrennung sich entwickelnden unangenehmen Geruch zu beseitigen. Am wenigsten wirksam als Entfärbungsmittel, dagegen von sehr starker Heizkraft, ist die bei der Erhitzung der Steinkohlen bleibende kohlige Masse, Coak genannt, welche je nach der Natur der Steinkohle sandig, zusammengesintert oder zusammengebacken ist. Man unterscheidet hiernach die Steinkohlen in Sandkohle, Sinterkohle und Backkohle, von denen die erstere den geringsten, die letztere den höchsten Werth hat. Wenn man irgend eine Steinkohle in einer Retorte mit Verdichtungs- und Gasaufsammlungsapparat durch eine starke Weingeistflamme erhitzt, so wird man neben den sandigen, zusammengesinterten oder gebackenen Coaks ebenfalls flüssige und gasförmige Produkte erhalten, die für die Technik von besonderem Werth sind, nemlich die festen und wässerigen auf Ammoniak, die flüssig öligen als Theer und die gasförmigen als Leuchtmaterial, wovon später die Rede sein wird.

Steinkohlenverkohlung.

Ruß.

Als eine in Beziehung auf Form und Reinheit von den erwähnten Kohlenarten sich unterscheidende Kohle ist der sog. Ruß d. h. derjenige Körper zu betrachten, welcher sich bei der unvollständigen Verbrennung flüchtiger kohlenstoffhaltiger Substanzen als ein dunkler Rauch abscheidet und an kalte Gegenstände in Form eines sehr lockeren schwarzen Pulvers abscheidet. Man kann die Rußbildung leicht an jeder brennenden Argandschen- oder Astrallampe wahrnehmen, wenn man die unterhalb des Brenners in der äußeren Metallkapsel befindlichen, zur Zuführung der atmosphärischen Luft dienenden Oeffnungen mit der Hand bedeckt, wo sich dann die Flamme augenblicklich verengern und verlängern, düster und roth werden wird und dabei einen schwarzen dicken Rauch entwickelt, welcher sich an einem übergehaltenen Löffel zu Ruß verdichtet. Auch durch Abkühlung kann die Verbrennung flüchtiger kohlenstoffhaltiger Körper so sehr gestört werden, daß vorzugsweise der in ihnen enthaltene Wasserstoff durch den atmosphärischen Sauerstoff verbrannt d. h. oxydirt, dagegen aber der Kohlenstoff als Ruß abgeschieden wird, was man an jeder Flamme wahrnehmen kann; wenn man

nemlich über dieselbe einen kalten, die Wärme gut ableitenden Körper, z. B. über die Flamme einer Oellampe einen Blechlöffel hält, so wird derselbe alsbald unterhalb mit Ruß belegt werden. Man bereitet den Ruß im Großen durch unvollständige Verbrennung von Theer, Harz und harzigem oder sog. Kienholz oder auch, jedoch nur in kleinerem Maßstab, durch gestörten Zufluß von atmosphärischer Luft zu den Flammen von Lampen oder durch Ableitung von Wärme und erhält so auf erstere Weise den Kienruß, auf letztere den Lampenruß. Ist die Rußbildung zugleich mit der Bildung und Abscheidung von öligen Stoffen verbunden, so schlagen sich diese in Verbindung mit dem Ruß an kalten Gegenständen zu einer schwarzen glänzenden Masse nieder, wie sie sich häufig in den Schornsteinen schlecht gebauter Oefen oder in diesen selbst bildet und Glanzruß genannt wird, welcher aber durch seinen Gehalt von kohlen- und wasserstoffhaltigen Verbindungen leicht entzündbar ist und bei plötzlicher starker Feuerung der Oefen das Ausbrennen derselben oder der Schornsteine veranlaßt.

Kien- u. Lampenruß.

Glanzruß.

Wenn man irgend eine dieser Kohlenarten mit einem oxydirten Körper, welcher seinen Sauerstoff leicht entläßt, z. B. mit Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd in hinreichender Menge vermischt in einer Glasröhre, welche mit einer Gasleitungsröhre versehen ist, mittels einer vielflammigen Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt, so wird man bei allen die Entwicklung einer Gasart wahrnehmen, welche, über warmem Wasser in kleinen mit Wasser gefüllten Gläsern aufgesammelt, immer dieselben Eigenschaften zeigt, sie mag aus Pflanzen- oder Thierkohle, aus Coak oder Ruß u. s. w. entwickelt worden sein, nemlich sie wird einige Tropfen Lakmustinktur röthen, beim Schütteln mit Kalkwasser dieses trüben und in der Ruhe einen Niederschlag veranlassen und einen eingesteckten glimmenden Holzspan verlöschen, — Eigenschaften, die wir bereits an der Luftart kennen gelernt haben, die sich beim Verbrennen der Kohle in Sauerstoffgas (s. S. 55.) bildet und die wir unter dem Namen Kohlensäure bald näher kennen lernen werden. Das Auftreten dieser Luftart

Chemische Natur der verschiedenen Kohlenarten.

aus den verschiedenen Kohlenarten zeigt uns an, daß in denselben ein und derselbe Körper enthalten ist, der als ein einfacher Körper, als Kohlenstoff, erkannt worden ist, und wie in dem obigen Versuch durch den aus dem Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd frei werdenden oder, wie in dem früheren (s. S. 55.), durch den bereits entwickelten Sauerstoff oxydirt wird. Untersucht man diese verschiedenen Kohlenarten auf die Art weiter, daß dieselben ohne Zuthun eines anderen Körpers an der atmosphärischen Luft bis zum Glühen erhitzt werden z. B. in einer schief stehenden Platinschale mittels der Flamme einer starken Weingeistlampe, so wird jede derselben mehr oder minder rasch verbrennen und entweder, wie der Lampenruß, gar nichts, oder mehr oder weniger eine weißliche, graue oder röthliche Substanz hinterlassen, die unter dem Namen Asche bekannt ist. Diese ist entweder durch wirkliche Beimengungen, wie in den Steinkohlen, Braunkohlen oder Torf durch erdige Stoffe oder, wie bei der Pflanzen- und Thierkohle durch integrirende, d. h. zum Organismus gehörige Verbindungen bedingt oder sind endlich in den Pflanzen- und Thierkörpern in einer uns unbekannten Verbindung befindlich gewesen und gleichzeitig mit der Kohle oxydirt worden. Die zu letzterer Art gehörenden Körper sind so innig mit den organisirenden Stoffen verbunden, daß sie den kräftigsten Agentien widerstehen. So kann man z. B. Flachs oder eine Pflanzenkohle hinter einander und zu wiederholten Malen mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge behandeln und mit Wasser auswaschen und doch wird man immer beim Verbrennen derselben einen Rückstand erhalten, der sich zum Theil in Wasser, zum Theil in Salzsäure und zum Theil in Kalilauge löst; die hierbei gelösten Körper oder vielmehr ihre Grundlagen müssen daher mit der Faser des Flachses oder mit der Kohle auf eine ähnliche Weise verbunden sein, wie im Blut das Eisen, welches sich auch erst nach der Einäscherung oder nach der Einwirkung einer sehr zerstörend wirkenden Substanz, des Chlors, nachweisen läßt. Rein ist der Kohlenstoff nur in dem ausgeglühten Ruß enthalten.

Asche.

Vorkommen des Kohlenstoffs.

Wir haben nun den Kohlenstoff als denjenigen Körper

kennen gelernt, der einen Bestandtheil aller Körper organischen Ursprunges ausmacht, denn auch die Steinkohlen, Braunkohlen und der Torf haben keinen anderen Ursprung, indem die ersteren das älteste und durch Feuer hervorgebrachte, die Braunkohlen das spätere durch Feuchtigkeit hervorgebrachte Zersetzungsprodukt vegetabilischer Körper ist, der Torf aber noch jetzt durch Verwesung von Sumpfpflanzen entsteht. Es finden sich aber auch im Mineralreich drei Körper, welche dieselbe Eigenschaft haben, wie die Kohle vegetabilischen oder animalischen Ursprunges, nemlich beim Erhitzen mit Sauerstoffgas Kohlensäure zu geben; sie unterscheiden sich jedoch von den gewöhnlichen Kohlenarten sowohl durch den Mangel der fäulnißwidrigen, Dämpfe, Gasarten und Farbstoffe absorbirenden Kraft, als auch durch die Form und, zum Theil, durch die Farblosigkeit. Diese drei Körper sind:

Graphit.

1) der Graphit, welcher auch den Namen Wasserblei führt; er findet sich an mehreren Orten, doch nie in großen Massen und im Ganzen auch nicht häufig; er ist von stahlgrauer Farbe und zeichnet sich durch seine Milde und dadurch aus, daß er abfärbt, welche beiden Eigenschaften ihn sehr nutzbar machen, indem er für sich oder mit Oel, Fett u. s. w. vermischt zum Einschmieren der Getriebe verschiedener Räderwerke und Maschinen, anderseits aber und mit Schwefelantimon vermischt zur Anfertigung der bekannten Bleistifte benutzt wird; auch dient er zum Anstreichen von Eisenwaaren, theils um diesen einen tiefen, schönen Metallglanz zu geben, theils um sie gegen das Rosten zu schützen, und, da er sehr schwierig verbrennt, zur Darstellung von Schmelztiegeln für metallurgische Processe. Er enthält außer anderen zufälligen Beimengungen nur Eisen, das ihm durch Digestion mit Salzsäure entzogen werden kann; künstlich läßt sich der Graphit beim Schmelzen des Gußeisens mit Kohle, welche dabei von jenem aufgenommen, beim Erkalten aber wieder in Form des Graphites abgeschieden wird, und beim Glühen des Stabeisens in einem Raum von Leuchtgas darstellen.

Anthracit.

2) Der Anthracit kommt ebenfalls nur an wenigen

Orten, aber dann in größeren Massen vor und wird als Heizmaterial benutzt, ist jedoch schwierig verbrennbar; er enthält Beimengungen von Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde.

Diamant.

3) Der kostbarste Kohlenstoff, überhaupt der am höchsten geschätzte Körper ist der Diamant, welcher nur an wenigen Stellen der Erde vorkommt und im geschliffenen Zustand an Durchsichtigkeit, Glanz und Farbenspiel von keinem anderen Körper übertroffen wird; er ist der härteste Körper und ritzt deßhalb alle übrigen. Er dient insbesondere zum Schmuck, kleinere Stücke desselben zum Glasschneiden und die kleinsten zum Schleifen größerer Diamanten und anderer Edelsteine. Da der Diamant weiter nichts als Kohlenstoff ist, so liegt der Gedanke nahe, ihn aus diesem erzeugen zu können; auch sind verschiedene Versuche und Vorschläge gemacht worden, aber bis jetzt noch ganz ohne Erfolg. So hat man vorgeschlagen, mit Kohlenstoff geschwängertes Eisen recht langsam abkühlen zu lassen, damit der sich abscheidende Kohlenstoff Zeit habe, in regelmäßige Formen überzugehen, die dann wohl auch durchsichtig sein könnten.

Verhalten des Kohlenstoffes gegen Sauerstoff.

Die bereits erwähnte Eigenschaft der Pflanzenkohle, nicht in Verwesung überzugehen, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch den Einfluß des Sauerstoffgases verändert zu werden, theilen alle übrigen Kohlenarten, sie mögen organischen oder mineralischen Ursprunges sein. Erst bei einer, je nach der Natur der Kohle verschieden hohen, z. B. der Diamant erst bei der durch einen Brennspiegel erzeugten Temperatur, wird sie bei Zutritt von Sauerstoff entzündet und brennt dann in Folge der hierbei erzeugten hohen Temperatur bei gehörigem Zutritt von Sauerstoff fort. Das Produkt der Kohlenverbrennung ist, wenn hinreichender Sauerstoff vorhanden ist, ein gasförmiges, die schon oft erwähnte

Kohlensäure.

Kohlensäure; das Sauerstoffgas erleidet aber durch die Aufnahme des Kohlenstoffes keine Raumveränderung, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man den bereits (S. 55.) angeführten Versuch in der Weise anstellt, daß man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche eine bis zum Glühen er-

hitzte an einem durch einen auf den Flaschenhals genau passenden Kork gestochenen Drath befestigte Kohle rasch bringt und verschließt, und dann durch Niederdrücken und Aufziehen des Drathes so viel wie möglich allen Sauerstoff mit der Kohle zu verbinden sucht. Ist diese verlöscht und der Inhalt der Flasche wieder zu der Temperatur zurückgekehrt, die vor dem Versuch stattfand, so öffnet man die umgestürzte Flasche unter Wasser und man wird nicht wahrnehmen, daß Luft herausgetrieben würde, vielmehr wird, aber nur nach und nach und durch die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser verursacht, dieses in die Flasche eindringen. Die Kohlensäure erzeugt sich nicht allein bei der Verbrennung der verschiedenen Kohlenarten oder bei der Erhitzung verschiedener Oxyde mit Kohle, sondern auch bei der Verbrennung, trocknen Destillation, Verwesung oder Fäulniß aller kohlenstoffhaltigen Substanzen, beim Athmen der Menschen und Thiere, im Processe der geistigen Gährung und im Inneren unserer Erde da, wo die Thätigkeit vulkanischer Kräfte anzunehmen ist und strömt dann aus Erdspalten aus, wobei sie sich an tiefer gelegenern Orten, wie z. B. in der Hundsgrotte zu Neapel, in der Dunsthöhle bei Pyrmont, im Brohlthale am Laacher See u. s. w. ansammelt. Die Kohlensäure findet sich aber auch immer als ein Gemengtheil der atmosphärischen Luft (s. S. 187 f.), der sie durch die verschiedenen Verbrennungs- und Athmungsprocesse mitgetheilt wird, und in vielen Quell- und Mineralwässern, aber auch an basische Körper gebunden in allen denjenigen salz-, stein- und erdartigen Mineralien, welche bei Berührung mit Säuren aufbrausen, d. h. eine Luftart entwickeln, welche nicht nach faulen Eiern riecht, sondern die später zu erwähnenden Eigenschaften besitzt. Man kann die Kohlensäure sehr leicht darstellen, wenn man ein derartiges Mineral z. B. den sog. Kalkstein oder Kreide, welche beide ein und dieselbe Verbindung, nemlich eine aus Kalkerde und Kohlensäure sind, in einer zweihalsigen Flasche, welche in der einen Oeffnung mit einer bis zum Boden gehenden Trichterröhre und in der anderen mit einer Gasleitungsröhre versehen ist, mit einer verdünnten Säure z. B. Salpetersäure übergießt und nach der Austrei-

Bildung.

Vorkommen.

Darstellung: a) aus kohlensauren Salzen;

bung aller atmosphärischen Luft die Kohlensäure über warmem Wasser in mit warmem Wasser gefüllten Gläsern aufsammelt. Man kann aber auch statt der Kreide oder des Kalksteins jedes andere kohlensaure Salz auf die angegebene Weise zur Gewinnung der Kohlensäure benutzen. Als ein Nebenprodukt kann die Kohlensäure bei der geistigen Gährung, d. h. in demjenigen Proceß gewonnen werden, bei welchem Zucker in Berührung mit Wasser und Ferment oder Hefen bestimmt wird, ohne aus dem Wasser oder dem Ferment etwas aufzunehmen, in Weingeist und Kohlensäure zu zerfallen. Man vermischt eine verdünnte Zuckerlösung (auf 1 Th. Zucker 12—16 Th. Wasser) oder irgend eine andere zuckerhaltige Flüssigkeit, wie Frucht- Beerensäfte, Bierwürze (d. h. diejenige Flüssigkeit, welche durch mehrstündiges Behandeln des Malzes mit Wasser bei 50 bis 60° erhalten wird) u. s. w. mit einer Portion Bierhefe und läßt das Ganze in einem passenden Gefäß an einem mäßig warmen Orte stehen; nach einiger Zeit beginnt in der Flüssigkeit eine Bewegung und es steigen Luftbläschen in die Höhe, welche aus Kohlensäure bestehen und durch Aufsetzen eines Gasleitungsrohres aufgesammelt werden können; diese Entwicklung von Kohlensäure dauert, je nach der stattfindenden Temperatur, längere oder kürzere Zeit und hört erst nach der vollständigen Zersetzung des Zuckers auf, wo sich dann das Ferment zu Boden setzt; die klare Flüssigkeit schmeckt dann nicht mehr süß, sondern geistig, wirkt belebend, in größeren Massen berauschend und ist ein Wein oder Bier.

b) durch die geistige Gährung.

Erklärung.

Fragt man nach der Ursache des Auftretens der Kohlensäure, so ist diese für den ersten Fall genau bekannt; die Kohlensäure ist nemlich nur eine sehr schwache Säure, die fast durch alle übrigen Säuren aus ihrer Verbindung ausgeschieden werden kann; kommt Kreide, d. h. kohlensaure Kalkerde mit Salpetersäure in Berührung, so verbindet sich diese mit der Kalkerde und die Kohlensäure wird abgeschieden. Für den zweiten Fall, für die Bildung der Kohlensäure aus Zucker im Proceß der Gährung, kennen wir nur die Thatsache, während die zersetzende Kraft des Fermentes uns noch unbekannt ist. Der Zucker besteht nemlich in 90 Th. aus 36 Th.

Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff und 48 Th. Sauerstoff oder aus je 6 Misch.=Gew. jedes seiner Bestandtheile, weßhalb seine Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_6O_6$ ausgedrückt wird; bei der Einwirkung des Fermentes auf den in Wasser gelösten Zucker bilden sich aber 46 Th. Weingeist, welche aus 24 Th. oder 4 Misch.=Gew. Kohlenstoff, 6 Th. oder 6 Misch.=Gew. Wasserstoff und 16 Th. oder 2 Misch.=Gew. Sauerstoff bestehen, und 44 Thl. Kohlensäure, welche aus 12 Th. oder 2 Misch.=Gew. Kohlenstoff und 32 Th. oder 4 Misch.=Gew. Sauerstoff bestehen; addirt man die einzelnen Bestandtheile des Weingeistes und der Kohlensäure zusammen, so erhält man ganz genau die Zusammensetzung des Zuckers; denn

24 Th. od. 4 Misch.=Gew. C. 6 Th. od. 6 M.=G. H. u. 16 Th. od. 2 M.=G. O. d. Weingeistes,
und 12 „ „ 2 „ „ „ 0 „ „ 0 „ „ „ „ 32 „ „ 4 „ „ „ d. Kohlensäure

sind = 36 Th. od. 6 Misch.=Gew. C. 6 Th. od. 6 M.=G. H. u. 48 Th. od. 6 M.=G. O. des Zuckers.

Es findet also im Proceß der Gährung in den Zuckerelementen nur eine Theilung des Kohlenstoffes und Sauerstoffes statt, während der ganze Wasserstoff in den Weingeist übergeht. Das Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure in seiner Lösung bei Gegenwart von Hefen giebt uns ein neues Beispiel von den sog. Contacterscheinungen; in diesem Falle bedingt die Hefe, welche ein in Zersetzung begriffener Proteïnkörper ist, nur eine Zerlegung, ohne irgend etwas aus dem Wasser aufzunehmen, bei der Ammoniakbildung hingegen (s. S. 141.) werden die Wasserelemente mit aufgenommen.

Eigenschaften.

Die Kohlensäure ist wie der Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff gasförmig, unterscheidet sich aber von diesen Gasarten dadurch, daß sie sich bei einem starken Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten läßt, welche jedoch mit so großer Schnelligkeit verdunstet, daß durch die dabei gebunden werdende Wärme eine Temperaturerniedrigung bis weit unter dem Gefrierpunkt des Quecksilbers (bis gegen − 100°) hervorgebracht und unter gewissen Umständen ein Theil der Flüssigkeit sogar fest und in eine schneeartige, nach und nach ver-

Flüssige und feste Kohlensäure.

Specifisches Gewicht der Kohlensäure.

schwindende Masse verwandelt wird. Das Kohlensäuregas zeichnet sich durch seine Schwere aus, indem es mehr als um die Hälfte schwerer als atmosphärische Luft und $\frac{1}{3}$ schwerer als Sauerstoffgas ist, denn 100 Kubikzolle wiegen nahe 58 Gran. Dieses größere spec. Gewicht, welches leicht dadurch erklärlich wird, daß sich die in ihr enthaltene Raummenge Sauerstoffgas nicht bei der Verbindung mit dem Kohlenstoff vermehrt, ist Ursache, weßhalb sich die Kohlensäure immer an tiefer gelegenen Orten ansammelt und nur langsam der atmosphärischen Luft mittheilt. Man kann sich selbst leicht von dieser Eigenschaft überzeugen, wenn man die Gasleitungsröhre eines Apparates zur Entwicklung von Kohlensäure in einen hinreichend weiten Cylinder führt und dann durch Nachgießen von Salpetersäure durch das Trichterrohr aus dem in der Flasche enthaltenen kohlensauren Kalk die Kohlensäure einige Zeit entwickelt; diese verdrängt die in dem Cylinder enthaltene atmosphärische Luft so, daß zuletzt dieser ganz mit Kohlensäure angefüllt wird; unterbricht man aber das Einströmen von Kohlensäure früher und taucht dann in den Cylinder ein an einem Drath befindliches brennendes Wachslicht, so wird dieses in einer gewissen Tiefe verlöschen, weil die daselbst befindliche Kohlensäure den Sauerstoff so fest gebunden enthält, daß sie nicht das Verbrennen unterhalten kann; dagegen wird sich vom Docht aus ein Dampf entwickeln, der, wenn das Eintauchen langsam geschah, in der Höhe, wo die Grenze zwischen der atmosphärischen Luft und der Kohlensäure befindlich ist, vermöge des Sauerstoffgehaltes der ersten fortbrennt und eine schwebende Flamme bildet, welche beim Heben des Wachslichtes dieses wieder anzündet. Vermöge der größeren Dichtigkeit kann man auch die Kohlensäure aus einem Gefäß in das andere wie eine tropfbare Flüssigkeit übergießen, wovon man sich dadurch überzeugen kann, wenn man in einen leeren Glascylinder das brennende Wachslicht taucht, welches fortbrennt. Nimmt man hierauf einen zweiten mit Kohlensäure gefüllten Cylinder und neigt ihn über ersteren, als wenn man irgend eine tropfbare Flüssigkeit hineingießen wollte, so wird man alsbald dieselbe Erscheinung wahrnehmen, wie zuvor, nemlich ein Verlöschen des Lichtes und das Auf-

treten einer schwebenden Flamme; dagegen wird das angezündete Wachslicht in dem aufrecht gestellten Cylinder fortbrennen, aber beim Eingießen der Kohlensäure aus dem anderen Cylinder wieder verlöschen. Diese Erscheinung kann man aber mit derselben Menge von Kohlensäure nur einige Male wiederholen, weil sich die atmosphärische Luft gegen dieselbe ganz so verhält, wie eine wässerige Lösung irgend eines festen Körpers gegen reines Wasser, nemlich sie durchdringen sich gegenseitig, was durch die Bewegung beschleunigt wird. Stürzt man z. B. über einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder, dessen Rand mit etwas Talg bestrichen ist, einen anderen genau passenden, der atmosphärische Luft enthält, und läßt beide so einige Zeit stehen, so wird sich die Kohlensäure mit der atmosphärischen Luft vermischen, daß in dem oberen und unteren Cylinder beide Luftarten in gleichen Verhältnissen mit einander vermischt sind, was sich daran erkennen läßt, daß in jedem der Cylinder, wenn dieselben in Kalkwasser umgestürzt werden, dieses durch seine absorbirende Kraft auf die Kohlensäure gleich hoch steigt und getrübt wird. Man nennt diese Erscheinung der gegenseitigen Durchdringung der Luftarten, die nach der verschiedenen Dichtigkeit derselben mehr oder minder rasch stattfindet, die **Diffusion der Gasarten**, deren Wichtigkeit sich insbesonders bei der atmosphärischen Luft herausstellt, indem sie die Ursache ist, daß diese selbst an solchen Orten, wo große Massen von Sauerstoffgas durch Verbrennungs- oder Athmungsprocesse consumirt werden, die entsauerstoffte und mit Kohlensäure geschwängerte Luft durch frisch zutretende fortwährend ausgeglichen und deßhalb bei eudiometrischen Versuchen kein Unterschied in dem Sauerstoffgehalt aufgefunden wird. Da, wo an freien Orten große Massen von Kohlensäure auftreten, bildet sich aber an der Erde immer eine Schicht, die vorzugsweise aus Kohlensäure besteht, da die durch die Kraft der Diffusion verschwindende immer durch frisch zutretende ersetzt wird; an solchen Orten, wie in der bereits erwähnten Hundsgrotte bei Neapel, in der Pyrmonter Dunsthöhle u. s. w. kann die Höhe dieser Kohlensäureschicht nicht allein durch das Niederhalten eines Lichtes, sondern auch durch die bekannte

Diffusion der Gasarten.

Spielerei mit Seifenblasen erkannt werden, indem diese vor dem Zerplatzen in der Höhe schwimmend bleiben, wo die kohlensäurehaltige Luft dichter ist, als die in der Blase eingeschlossene atmosphärische Luft. Die Kohlensäure kann aus demselben Grunde, weßhalb sie nicht zur Unterhaltung des Verbrennens tauglich ist, das Athmen nicht unterhalten, weßhalb Thiere darin sterben; jedoch wirkt $\frac{1}{20}$ vom Volumen der atmosphärischen Luft beigemischt noch nicht schädlich und es können deßhalb aufrecht gehende Menschen in die Hundsgrotte bei Neapel eintreten, ohne große Belästigung zu erleiden, während Hunde darin betäubt werden und beim längeren Aufenthalt daselbst sterben würden, da sie sich in einer an Kohlensäure reicheren Luftschicht bewegen müssen. In der vorigen Vorlesung (s. S. 193.) haben wir in dem Kalk das Mittel kennen gelernt, die Kohlensäure von Orten, wo sie schädlich wirken kann, zu entfernen.

Die Kohlensäure ist nicht athembar.

Die Kohlensäure hat auch die Eigenschaft, in ziemlicher Menge vom Wasser absorbirt zu werden. Bei gewöhnlicher Temperatur und mittlerem Luftdruck kann das Wasser sein gleiches Volumen Kohlensäure, bei niedriger Temperatur etwas mehr und mit der Zunahme des Druckes größere Mengen, die im Verhältniß zu der Höhe des Druckes stehen, aufnehmen. Um eine solche Lösung der Kohlensäure, kohlensaures Wasser (so wie überhaupt anderer Gasarten), darzustellen, verfährt man am einfachsten auf die Weise, daß man in eine mit Wasser gefüllte Flasche Kohlensäure auf gewöhnliche Weise eintreten läßt, bis die Hälfte des Wassers verdrängt ist, worauf man die Flasche mit einem Kork oder mit dem Finger schließt und tüchtig schüttelt, dabei aber so oft von Zeit zu Zeit öffnet, bis kein Eindringen von atmosphärischer Luft mehr wahrnehmbar ist. Will man größere Mengen Wasser mit Kohlensäure schwängern, so kann man das lästige Schütteln vermeiden, wenn man nur hinreichende Zeit zur Lösung gewährt. So werden viele Flaschen voll kohlensauren Wassers auf einmal bereitet, wenn man dieselben erst mit Kohlensäure anfüllt, dann mit Korken verschließt, die an mehreren Stellen eingeschnitten sind, um die Communication zu er-

Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser.

Imprägniren des Wassers mit Kohlensäure (und anderen Gasarten).

halten, und dann sämmtlich in einem hinreichend großen, mit reinem Wasser angefüllten Gefäße umgestürzt an einem kühlen Orte stehen läßt, wo die Kohlensäure nach und nach von dem deßhalb in die Flaschen eindringenden Wasser absorbirt wird; sind jene größtentheils mit Wasser angefüllt, so werden sie vollends mit kohlensaurem Wasser angefüllt und, luftdicht verkorkt, an einem kühlen Orte aufbewahrt. Man kann aber auch auf eine der Bereitung des Ammoniakwassers (s. S. 146 ff.) ganz gleiche Weise kohlensaures Wasser darstellen, wenn man das Entwicklungsgefäß durch die Gasleitungsröhren mit einer Reihe von doppelhalsigen, zu $\frac{4}{5}$ mit reinem Wasser angefüllten Flaschen verbindet, von denen die erste kleinere zum Waschen, d. h. zur Entfernung der von der Kohlensäure mit übergerissenen Flüssigkeitstheilchen, die übrigen größeren aber zur Absorption der reinen Kohlensäure dienen. Man darf dabei aber auf den in dem Entwicklungsgefäß befindlichen, mit Wasser in Berührung stehenden reinen kohlensauren Kalk (am besten Marmor) nur in kleinen Portionen die Salpetersäure oder die billigere, jedoch geruchlose Salzsäure durch den Trichter gießen, damit die Entwicklung der Kohlensäure nicht zu rasch stattfindet. Um das Wasser mit mehr als seinem gleichen Volumen Kohlensäure zu schwängern, muß diese durch Druckwerke in das Wasser getrieben werden; man wendet hierzu entweder die auf obige Weise oder die im Processe der geistigen Gährung, z. B. aus gährendem Traubenmost, aus Bierwürze u. s. w. sich entwickelnde Kohlensäure an, die aber immer erst durch Waschen mit Wasser von schmeckenden und riechenden fremden Stoffen gereinigt werden muß.

Geruch und Geschmack der Kohlensäure.

Das kohlensaure Wasser hat denselben stechend säuerlichen Geruch und angenehm säuerlichen, etwas zusammenziehenden und höchst erfrischenden Geschmack, wie die gasförmige Kohlensäure, und wird deßhalb häufig als ein erfrischendes Getränk genossen; auch die meisten Brunnenwässer haben ihren erfrischenden Geschmack durch den Gehalt von freier Kohlensäure und verlieren diesen bei dem Kochen, indem hierbei alle natürlich oder künstlich vorhandene Kohlensäure ausgetrieben wird. Sehr reich an Kohlensäure und

Moussirende Getränke.

wegen des Salzgehaltes dem Selterswasser sehr ähnlich erhält man ein kohlensaures Wasser, wenn man zu einer Flasche voll hartem Brunnenwasser eine gewisse Quantität saures kohlensaures Natron, dann eine bestimmte, das Natronsalz nicht vollständig zersetzende Quantität reiner Salzsäure giebt und hierauf die Flasche schnell und dicht verkorkt; die durch die Salzsäure aus dem Natronsalz in Freiheit gesetzte Kohlensäure muß sich, da sie nicht entweichen kann, in dem Wasser lösen und ertheilt diesem nicht allein den eigenthümlichen Geruch und erfrischenden Geschmack im höchsten Grade, sondern auch die Eigenschaft, zu moussiren, d. h. beim Ausgießen aufzubrausen, indem das Wasser bei dem jetzt stattfindenden gewöhnlichen Luftdruck nicht mehr alle Kohlensäure gelöst halten kann und diese in einer Anzahl von Luftblasen in die Höhe steigt. Dieses Moussiren wird noch vermehrt durch die Bewegung oder durch die Berührung der Flüssigkeit mit rauhen Körpern; dieses wird man wohl beim Trinken von Champagner immer wahrgenommen haben, indem nicht allein dieser um so mehr moussirt, je mehr zuvor die Flasche geschüttelt worden ist, und, wenn er im Glase nicht mehr schäumt, durch Aufschlagen mit der flachen Hand von Neuem zum Moussiren gebracht werden kann, sondern auch lange fortschäumt, wenn in das Glas zugleich ein rauher Körper, wie ein Stück vom Pfropfen oder Pech, ein Sandkorn, Zucker u. s. w. gebracht wird. Es ist deßhalb ganz zweckwidrig, moussirende Getränke, wie natürliche oder künstliche Mineralwässer, Champagnerweine, gewisse Sorten von Bieren u. s. w., die überhaupt nur diese Eigenschaft einer größeren Menge aufgelöster Kohlensäure, welche während der sog. Nachgährung der Flüssigkeit in verschlossenen Gefäßen gebildet wurde und nicht entweichen konnte, verdanken, mit heftiger Bewegung einzugießen und längere Zeit offen stehen zu lassen, da hierbei ein großer Theil der Kohlensäure verloren geht, welche sich erst beim Uebergehen der Flüssigkeit über die rauhe Oberfläche der Zunge entwickeln sollte. Beim kohlensauren Natron werden mehrere Vorschriften angeführt, um rasch angenehm schmeckende moussirende Getränke verfertigen zu können.

Erkennung der Kohlensäure.

Das Kalkwasser ist das beste Erkennungsmittel für die Kohlensäure, wie bereits bei mehreren Versuchen angeführt worden ist; es wird aus demselben durch die Einwirkung der Kohlensäure eine in Wasser nicht lösliche Verbindung, kohlensaure Kalkerde, niedergeschlagen, die sich jedoch in einem Ueberschuß von Kohlensäure nach und nach wieder auflöst, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man zu dem kohlensauren Wasser einen Tropfen Kalkwasser setzt, wo sich bei den Berührungspunkten eine deutliche Trübung bildet, die aber beim Umschütteln, also bei der Berührung mit mehr Kohlensäure wieder verschwindet; bei der chemischen Untersuchung des Wassers (s. S. 122.) wird dieses Verhalten zur Erkennung der freien Kohlensäure benutzt. Wir können ferner durch Kalkwasser die Kohlensäure der atmosphärischen Luft (s. S. 188.) nicht allein qualitativ, sondern auch quantitativ nachweisen und wissen auch, daß die zur Athmung gediente atmosphärische Luft eine große Menge Kohlensäure enthält und diese durch Einblasen in Kalkwasser (s. S. 63.) durch die darin entstehende Trübung nachgewiesen wird. Daß sich bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen Kohlensäure bildet, läßt sich leicht darthun. Bringt man z. B. unter eine Glocke, die in der Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes mit einer bis beinahe zum Grund gehenden und mit einer anderen nur bis unter den Kork reichenden Röhre versehen ist, eine auf einem Teller stehende brennende Weingeistlampe und auf den Teller eine Quantität Kalkwasser, so wird sich dieses alsbald trüben, indem der Weingeist Kohlenstoff enthält, welcher sich bei der Verbrennung in der atmosphärischen Luft, die durch die beiden Röhren in fortwährender Circulation erhalten wird, vollkommen nebst dem vorhandenen Wasserstoff oxydirt. So findet aber auch bei der trockenen Destillation organischer Körper die Bildung von Kohlensäure statt, indem sich der in jener enthaltene Sauerstoff zum Theil mit Kohlenstoff verbindet; läßt man die gasförmigen Produkte der trockenen Destillation durch Kalkwasser gehen, so wird man ebenfalls die Trübung entstehen sehen, welche zum Theil wieder verschwindet, wenn die Kohlensäure im Ueberschuß durchstreicht; man befreit auf diese Weise die

gasförmigen Produkte der trockenen Destillation von der Kohlensäure, um sie dann auf eine höchst nutzbare Weise zu verwenden, wie wir bald kennen lernen werden.

Zusammensetzung der Kohlensäure.

Die Kohlensäure besteht aus 6 Gew.-Th. oder 1 Misch.-Gew. Kohlenstoff und 16 Gew.-Th. oder 2 Misch.-Gew. Sauerstoff, wovon man sich auf synthetischem Wege überzeugen kann, wenn man eine kleine Quantität, z. B. 6 Gran, ausgeglühten Kienruß mit einer hinreichenden Quantität, z. B. mit 200 Gran, frisch ausgeglühtem und beinahe wieder erkaltetem Kupferoxyd vermengt in eine Glasröhre giebt, diese genau sammt ihrem Inhalt abwiegt, mittels eines durchbohrten Korkes mit einer Gasleitungsröhre versieht und dann durch die Flamme einer vielflammigen Weingeistlampe so lange erhitzt, als in der mit Wasser gefüllten und in einem Gefäß mit Wasser umgestürzten Flasche noch Luftblasen auftreten; nach dem Erkalten wiegt man abermals die Glasröhre mit ihrem Inhalt und man wird eine Gewichtsverminderung von 22 Gran erhalten, die dadurch bedingt ist, daß sämmtlicher Kohlenstoff auf so viel Kupferoxyd reducirend wirkt, als zur vollkommenen Oxydation desselben nothwendig ist; nun hat man 6 Gran Kienruß in Arbeit genommen und es müssen demnach nach dem stattgefundenen Gewichtsverlust 16 Gran Sauerstoff von jenem aufgenommen worden sein.

Elementaranalyse organischer Körper.

Die Eigenschaft des Kohlenstoffes, den Sauerstoff auch aus vielen seiner Verbindungen aufzunehmen und selbst in Kohlensäure verwandelt zu werden, benutzt man nicht allein zur Reduction vieler Oxyde, sondern auch zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Körpern und man verbindet hiermit zugleich die Bestimmung des Wasserstoffes, indem auch dieser, wie aus der siebenten Vorlesung (s. S. 88.) bekannt ist, auf Metalloxyde reducirend wirkt. Man verfährt dabei mit Körpern, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, im Allgemeinen auf folgende Weise: der zu untersuchende Körper wird, wenn er fester Natur ist, füverst vollkommen ausgetrocknet, d. h. so lange einer zwischen 100 bis 110° liegenden Temperatur

ausgesetzt, bis er nichts mehr am Gewicht verliert, was durch wiederholte Wägungen bestimmt werden muß; dann wird eine genau abgewogene Quantität in einem erwärmten Mörser mit einer 20-, 30- bis 40-fachen Menge frisch ausgeglühten und noch warmen Kupferoxydes vermischt und in eine lange Röhre von strengflüssiger Glasmasse gebracht. Diese Röhre wird mittels eines vollkommen ausgetrockneten Korkes mit einer genau abgewogenen Chlorcalciumröhre und diese auf gleiche Weise mit einem abgewogenen, Kalilauge enthaltenden Kugelapparat verbunden und dann der Inhalt der Röhre von vorn nach hinten zu mittels einer vielflammigen Weingeistlampe, gewöhnlich aber in einem kleinen länglichen Ofen durch glühende Kohlen (wo dann aber die Glasröhre mit einem Blechfutter umgeben werden muß) vorsichtig erhitzt und zwar so lange, bis sich in dem Kugelapparat keine Bewegung mehr zeigt und die während des Processes nach dem hinteren Schenkel gedrängte Lauge zurückfällt und mehr in den vorderen steigt. Ein Zeichen einer guten Verbrennung bei stickstofffreien Körpern ist das, daß nur im Anfang der Erhitzung Blasen durch die Kalilauge gehen, welche aus der atmosphärischen Luft des Apparates bestehen, später aber Alles absorbirt wird. Nach Beendigung des Processes wird die Chlorcalciumröhre sogleich von der Verbrennungsröhre abgenommen und sie selbst, so wie auch der Kugelapparat rasch und in demselben Zustand, wie vor der Verbrennung, abgewogen und die Gewichtszunahme beider bemerkt. In der Chlorcalciumröhre hat sich das aus dem Wasserstoff des organischen Körpers und dem Sauerstoff des Kupferoxydes gebildete Wasser und in dem Kugelapparat die aus dem Kohlenstoff und Sauerstoff gebildete Kohlensäure verdichtet; die Gewichtsmenge beider giebt, da ihre Zusammensetzung genau bekannt ist, durch leichte Berechnungen die Menge des Wasserstoffes und Kohlenstoffes; was noch am Gewicht der in Arbeit genommenen Substanz fehlt, ist, wenn die Verbrennung gehörig stattgefunden hat, was durch einen zweiten und mitunter durch noch mehr Versuche constatirt werden muß, bei Abwesenheit von Stickstoff als Sauerstoff in Berechnung zu bringen. Hätte man z. B. 15 Gran Zucker auf obige Weise

der Verbrennung unterworfen und dabei in der Chlorcalcium-röhre eine Gewichtszunahme von 9, in dem Kugelapparat von 22 Gran im Mittel mehrerer Versuche erhalten, so würde dieses anzeigen, daß 15 Gran Zucker, da 9 Gran Wasser 1 Gran Wasserstoff und 22 Gran Kohlensäure 6 Gran Kohlenstoff enthalten, aus 1 Gran Wasserstoff, 6 Gran Kohlenstoff und, da durch genaue Versuche die Abwesenheit des Stickstoffes dargethan worden ist, 8 Gran Sauerstoff bestehen. Diese Gewichtsverhältnisse der Elemente drücken aber zugleich die Mischungsgewichte der letzteren aus und man hätte hiernach gefunden, daß der Zucker aus gleichem Mischungsgewicht Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, ob dieses in diesem einfachen Verhältnisse oder in einem mehrfachen der Fall ist, muß auf eine weiter unten angegebene Weise ermittelt werden. — Enthält ein organischer Körper Stickstoff, was sich zeigt, wenn während des ganzen regelmäßigen Verlaufes der Verbrennung Luftblasen durch die Kalilauge gehen, ohne absorbirt zu werden, so muß dieser in einem besonderen Versuch bestimmt werden, in welchem man die Kohlensäure und das Wasser unberücksichtigt läßt; man vermischt den abgewogenen Körper ganz auf die oben angeführte Weise mit Kupferoxyd, bringt aber in die Verbrennungsröhre erst eine Lage kohlensaures Bleioxyd und eine schwächere Lage reines Kupferoxyd, worauf das Gemenge folgt und noch mit einer Lage Kupferoxyd bedeckt wird; an die Oeffnung der Verbrennungsröhre wird eine Gasleitungsröhre gesetzt, deren Mündung in eine Schale mit Quecksilber reicht, in welcher mehrere graduirte zum großen Theil mit Quecksilber, zum geringeren mit concentrirter Kalilauge gefüllte Röhren gestürzt sind; dann erhitzt man durch die Flamme einer einfachen Weingeistlampe den Theil der Röhre, wo sich das kohlensaure Bleioxyd befindet, wobei sich Kohlensäure entwickelt, welche die in dem Apparat befindliche atmosphärische Luft verdrängt und unterbricht die Erhitzung, wenn das in eine der Meßröhren geleitete Gas vollständig von der darin befindlichen Kalilauge absorbirt wird; hierauf bringt man die Gasleitungsröhre unter eine andere Meßröhre und erhitzt den Theil der Verbrennungsröhre, wo das Gemenge befindlich ist,

mit einer vielflammigen Weingeistlampe so lange, als noch Gasblasen in die Meßröhre steigen, welche jedoch nur theilweise von der Kalilauge absorbirt werden; tritt bei gehöriger Erhitzung kein gasförmiges Produkt mehr auf, so wird, um das in dem Apparat befindliche Stickstoffgas nach der Meßröhre zu treiben, wiederum die Stelle der Verbrennungsröhre, wo sich das kohlensaure Bleioxyd befindet, und zwar so lange erhitzt, bis die Gasblasen vollständig absorbirt werden; wird hierbei oder schon früher eine der Meßröhren mit Gas, welches aus reinem Stickstoffgas besteht, angefüllt, so wird sie rasch durch eine andere ersetzt. Nach Beendigung der Verbrennung wird die Verbrennungsröhre von der Gasleitungsröhre abgenommen und die Raummenge des aufgetretenen Stickstoffgases bestimmt, diese in Beziehung auf Ausdehnung durch Wärme, verringerten Druck und Wasserdampf corrigirt und nach dem Resultat das Gewicht berechnet. Hätte man z. B. 15 Gran Harnstoff auf die erste Weise verbrannt, so würde man von Anfang bis zu Ende der Verbrennung ein gleichmäßiges Durchgehen von Luftbläschen durch die in dem Kugelapparat befindliche Kalilauge beobachtet und in der Chlorcalciumröhre eine Gewichtszunahme von 9, in dem Kugelapparat von 11 Gran, also 9 Gran Wasser und 11 Gran Kohlensäure erhalten haben, welche 1 Gran Wasserstoff und 3 Gran Kohlenstoff entsprechen; bei der Stickstoffbestimmung hätte man aber eine Raummenge erhalten, die genau 7 Gran auf 15 Gran Harnstoff entspricht; hieraus folgt, daß 15 Gran Harnstoff 3 Gran Kohlenstoff, 1 Gran Wasserstoff, 7 Gran Stickstoff und (als stattgefundener Verlust) 4 Gran Sauerstoff enthalten, was, wenn die Zahlen verdoppelt und durch die Verhältnißzahlen der Elemente dividirt werden, einer Verbindung von 1 Mischungs-Gew. Kohlenstoff, 2 Mischungs-Gew. Wasserstoff, 1 Mischungs-Gew. Stickstoff und 1 Mischungs-Gew. Sauerstoff im einfachsten Verhältniß entspricht. — Zur Bestimmung der wahren Zusammensetzung einer organischen Verbindung muß man das Verhältniß, in welchem sie zu anderen Körpern von bekannter Zusammensetzung und Sättigungscapacität steht, d. h. ihre Sättigungscapacität selbst ermitteln. Ist die or-

Bestimmung der rationellen Zusammensetzung organischer Körper.

ganische Verbindung von bestimmter saurer oder basischer Natur, so ist dieses mit keiner großen Schwierigkeit verbunden, indem man nur die Zusammensetzung der wasserfreien neutralen Verbindung, d. h. das gegenseitige Gewichtsverhältniß von Säure und Basis in derselben aufzusuchen hat, um dann aus dem bekannten Mischungsgewicht des einen Körpers das des anderen zu erhalten. Hierbei kann synthetisch oder analytisch verfahren werden, d. h. man bestimmt die Gewichtsmenge einer Säure oder Basis, welche zur Sättigung einer organischen Basis oder Säure erforderlich ist, oder man zerlegt die fertige neutrale Verbindung und berechnet aus den Resultaten ihre Zusammensetzung. Wollte man z. B. die wahre Zusammensetzung des basischen Harnstoffes kennen lernen, so ermittelt man sein Sättigungsverhältniß zu den Säuren, z. B. zur Salpetersäure; man wird dabei finden, daß z. B. 15 Gran Harnstoff im Stande sind, eine Salpetersäure, in welcher $13\frac{1}{2}$ Gran wasserfreie Säure enthalten sind, vollständig zu sättigen, also 15 Harnstoff ein Aequivalent für $13\frac{1}{2}$ Salpetersäure sind; nun ist das Misch.-Gew. der Salpetersäure 54 und demnach muß das des Harnstoffes, da $13,5:54=15:60$ ist, 60 sein; multiplicirt man hierauf die Gewichtsmassen der in 15 Gran Harnstoff gefundenen Elemente mit der Zahl 4, so erhält man 12 Gran Kohlenstoff, 4 Gran Wasserstoff, 28 Gran Stickstoff und 16 Gran Sauerstoff, was bei der Division mit der Zahl der Misch.-Gew. der einzelnen Elemente eine Verbindung von 2 Misch.-Gew. Kohlenstoff, 4 Misch.-Gew. Wasserstoff, 2 Misch.-Gew. Stickstoff und 2 Misch.-Gew. Sauerstoff giebt. Die auf letztere Weise ermittelte Zusammensetzung einer Verbindung wird die r a t i o n e l l e, die durch einfache Berechnung der bei der Verbrennung erhaltenen Resultate gebildete aber die e m p y r i s c h e Z u s a m m e n s e t z u n g eines Körpers genannt; nur durch genaue Uebereinstimmung der gefundenen Resultate mit den aus der rationellen Zusammensetzung berechneten kann dargethan werden, daß die Verbrennung selbst, so wie die Ermittlung des Sättigungsverhältnisses genau ausgeführt worden ist. Ganz auf dieselbe Weise wird die rationelle Zusammensetzung der sauren organischen Verbindungen gefunden, indem man ermittelt, in welchem Verhält-

niß dieselbe zur Bildung eines neutralen Salzes mit irgend einer Basis von bekanntem Sättigungsverhältniß steht. Hätte man z. B. bei der Verbrennung von 16½ Gran wasserfreier Weinsteinsäure 22 Gran Kohlensäure und 4½ Gran Wasser erhalten, so würde, da diese Säure stickstofffrei ist, dieses anzeigen, daß in jener Gewichtsmenge 6 Gran Kohlenstoff, ½ Gran Wasserstoff und 10 Gran Sauerstoff enthalten sind, was 1 Misch.-Gew. Kohlenstoff, ½ Misch.-Gew. Wasserstoff und 1¼ Misch.-Gew. Sauerstoff entspricht; vermischt man hierauf Weinsteinsäurelösung mit viel Kalkwasser, so schlägt sich eine neutrale Verbindung von Kalk und Weinsteinsäure nieder; trocknet man diese gehörig aus und glüht eine bestimmte Menge derselben, z. B. 23 Gran, so lange an der Luft, bis alle Weinsteinsäure verbrannt und die dabei gebildete und von dem Kalk gebundene Kohlensäure entfernt worden ist, so wird als Rückstand 7 Gran reiner Kalk erhalten, was anzeigt, daß in der neutralen Verbindung das Verhältniß der Weinsteinsäure zu dem des Kalkes wie 16,5 : 7 ist; das Misch.-Gew. des Kalkes wird aber durch die Zahl 28 ausgedrückt, also muß das der Weinsteinsäure 66 sein, da 7 : 28 = 16,5 : 66 ist; corrigirt man hiernach die empyrische Zusammensetzung der Weinsteinsäure, so erhält man dieselbe als eine Verbindung, in welcher die oben angegebenen Misch.-Gew. durch die Zahl 4 multiplicirt werden müssen, die also aus 4 Misch.-Gew. Kohlenstoff, 2 Misch.-Gew. Wasserstoff und 5 Misch.-Gew. Sauerstoff besteht. Schwieriger ist es, die wahren Zusammensetzungen solcher organischen Verbindungen zu ermitteln, welche weder einen bestimmten sauren, noch einen bestimmten basischen Charakter haben, wie z. B. der Zucker; man muß dann suchen, da sie meist mit einem sauren oder einem basischen Körper von bekannter Sättigungscapacität bestimmte Verbindungen bilden können, irgend eine derselben darzustellen, welche unter gleichen Umständen immer gleichmäßig zusammengesetzt erhalten werden kann und dabei die charakteristischen Eigenschaften der beiden Bestandtheile am meisten verloren hat; aus den relativen Verhältnissen der Bestandtheile wird dann im Zusammenhang mit den Resultaten der Verbrennung die wahre Zusammensetzung ermittelt;

digerirt man z. B. eine Zuckerlösung längere Zeit mit gelöschtem Kalk, so wird eine große Menge desselben aufgelöst und beim Erhitzen dieser Flüssigkeit schlägt sich ein gallertartiger Niederschlag nieder, welcher, mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet, immer dieselbe Zusammensetzung hat, nemlich 13,4 Th. Kalk auf 86,6 Th. Zucker enthält; da das Misch.-Gew. des Kalkes durch die Zahl 28 ausgedrückt wird, so muß das des Zuckers = 180 sein, denn 13,4 : 86,6 = 28 : 180,9 (welche geringe Differenz als ein Beobachtungsfehler angenommen wird). Nimmt man die Resultate vor, die bei der Verbrennung des Zuckers erhalten worden sind, nemlich daß seine einfache Zusammensetzung durch gleiche Misch.-Gew. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und das Misch.-Gew. durch 15 ausgedrückt wird, so hat man nur 180 durch 15 zu dividiren und erhält dann als rationelle Zusammensetzung des Zuckers eine Verbindung aus je 12 Misch.-Gew. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Mehrere organische Verbindungen haben aber auch, ganz wie die unorganischen Säuren und Basen, Wasser chemisch gebunden, welches nur durch Sättigen mit einer Säure oder einer Basis entfernt werden kann, wo dann dieses berücksichtigt und bestimmt werden muß, um nicht falsche Folgerungen zu machen.

Kohlensaure Salze.

Die Kohlensäure ist, wie schon ihr Name anzeigt, eine Säure, jedoch eine so schwache, daß sie selbst den eigenthümlichen Charakter aller in Wasser löslichen Säuren, blaue Pflanzenfarben roth zu färben, nur in schwachem Grade und vorübergehend zeigt, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man in ein mit Kohlensäure gefülltes Glas etwas Lakmustinktur gießt, die dadurch nur schwach geröthet wird und an der Luft bald wieder ihre ursprüngliche Farbe erhält. Jedoch bildet sie mit den meisten basischen Oxyden Salze, die im neutralen Zustand auf 2 Aequiv. Sauerstoff in der Säure 1 Aequiv. Sauerstoff in der Basis enthalten; sie sind meist in Wasser unlöslich; nur die kohlensauren Alkalien lösen sich und zwar sehr leicht in Wasser und zeigen im neutralen Zustand noch ganz deutlich basische Eigenschaften, nemlich laugen-

haften Geschmack und die Wiederherstellung der gerötheten blauen Pflanzenfarben, Eigenschaften, die sie erst dann verlieren, wenn sie noch 1 Misch.-Gew. Kohlensäure aufgenommen oder sich in sog. saure kohlensaure Salze verwandelt haben, die sich erst wirklich neutral verhalten. Sämmtliche kohlensaure Salze werden von den meisten Säuren unter Aufbrausen und Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, wodurch sie sich sehr leicht erkennen lassen; auch durch die Einwirkung einer hohen Temperatur werden die meisten kohlensauren Salze, einige unter theilweiser Zersetzung der Kohlensäure zerlegt; nur die kohlensauren Alkalien halten ihre Säure so fest gebunden, daß sie nicht durch Hitze ausgetrieben werden kann.

Zersetzung der Kohlensäure im Vegetationsproceß.

Durch die große Menge von Kohlensäure, die fortwährend bei den verschiedenen Verbrennungs-, Athmungs- und Verwesungsprocessen gebildet wird, läßt sich leicht die Frage rechtfertigen, warum sich dieselbe in der atmosphärischen Luft nicht in einer solchen Menge ansammelt, daß diese zur weiteren Unterhaltung dieser Processe untauglich werde. Mit einer absoluten Gewißheit läßt sich dieselbe noch nicht beantworten, jedoch findet man in dem bereits (S. 64.) Angedeuteten, daß nemlich die Pflanzen am Tageslicht Sauerstoffgas exhaliren, einen Fingerzeig und die Wahrscheinlichkeit, daß alle producirte Kohlensäure von den Pflanzen aus der Luft absorbirt und nach der Aufnahme des Kohlenstoffes in dem vegetabilischen Organismus der Sauerstoff abgestoßen werde.

Verhalten der Kohlensäure gegen Kohle.

An glühenden Kohlen, welche in größeren Massen auf einander gehäuft sind, wird Jeder gewiß schon oft die Beobachtung gemacht haben, daß sich auf deren Oberfläche eine schön blaue, leckende Flamme einstellt; die Ursache dieser Flamme ist die Verbrennung einer Gasart, welche zwar wie die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht, aber von ersterem noch einmal so viel enthält, als die Kohlensäure, also auf 6 Th. Kohlenstoff 8 Th. Sauerstoff und deßhalb in Berührung mit Sauerstoffgas verbrennen kann.

Kohlenoxyd.

Diese Gasart, an welcher weder saure, noch basische Eigen-

schaften wahrnehmbar sind, heißt **Kohlenoxyd** und entsteht dadurch, daß die durch den Zufluß der atmosphärischen Luft zu den glühenden Kohlen gebildete Kohlensäure bei dem Durchstreichen durch oberhalb glühende Kohlen noch eben so viel Kohlenstoff aufnimmt, als sie bereits enthält; da sie an der Oberfläche der Kohlen wieder mit atmosphärischem Sauerstoffgas in Berührung kommt, so verbrennt sie zu Kohlensäure. Das Kohlenoxydgas ist für sich gar nicht athembar und verursacht, selbst in geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemengt, Schwindel und Ohnmacht, bei größeren Mengen aber den Tod; diese üblen Eigenschaften sind es, welche das Kohlenoxydgas von Wichtigkeit machen, indem es sich immer dann bildet, wenn glühende Kohlen bei der Verbrennung nicht hinreichendes Sauerstoffgas vorfinden; dieses findet auch dann statt, wenn, wie es an vielen Orten theils zur Erwärmung, theils zu anderen Zwecken gebräuchlich ist, in Töpfen befindliche glühende Kohlen in eingeschlossene Räume gebracht werden; zu häufig sind durch das hierbei sich bildende Kohlenoxydgas auf mehrere Individuen sich erstreckende Unglücksfälle veranlaßt worden und doch dienen sie nicht zur Warnung. Wenn man sich von der Wirkung des reinen Kohlenoxydgases auf den thierischen Organismus überzeugen will, so kann man sich dasselbe aus einem, im Handel unter dem Namen Sauerkleesalz bekannten Salze darstellen, wenn man dieses in einer geräumigen Retorte mit der fünffachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure übergießt und das beim gelinden Erwärmen auftretende Gas, welches ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas ist, mittels einer Gasleitungsröhre erst in eine zweihalsige, mit Kalkmilch oder Kalilauge angefüllte Flasche und dann unter eine mit Wasser gefüllte und in Wasser gestürzte Glocke leitet; ist diese von dem Gas angefüllt und bringt man dann ein kleines Thier, z. B. eine Maus hinein, so wird diese augenblicklich sterben.

Wirkung auf den thierischen Organismus.

Darstellung.

Außer den beiden beschriebenen Oxydationsstufen des Kohlenstoffes, der Kohlensäure und des Kohlenoxydes, giebt es noch einige andere, die sämmtlich saurer Natur sind. Nur

Anderweite Oxyde des Kohlenstoffes.

eins dieser Oxyde ist von technischem Interesse, theils wegen seiner Bildung, theils wegen seiner Anwendung, gehört aber der organischen Chemie zu; es ist dieses die Oxalsäure oder Kleesäure, so genannt, weil sie sich in den verschiedenen Arten der Pflanzengattung Oxalis, namentlich in Oxalis Acetosella (Sauerklee), fertig gebildet und an Kali gebunden vorfindet; dieses natürliche oxalsaure Kali wird auch im Großen aus dem Sauerklee gewonnen und als Sauerkleesalz oder Kleesalz in den Handel gebracht. Die Oxalsäure findet sich noch in verschiedenen anderen Pflanzen, zuweilen auch als Bestandtheil von Harnsteinen und als ein sehr seltenes Mineral mit Eisenoxydul verbunden im Humboldit und ist ein Produkt sehr verschiedener chemischer Processe. Sie hat eine sehr große Verwandtschaft zu den basischen Oxyden und übertrifft hierin in einigen Fällen sogar die Schwefelsäure, wie z. B. in einer Auflösung der schwefelsauren Kalkerde (Gypswasser) durch Zutröpfeln von einer Oxalsäure oxalsaurer Kalk abgeschieden, also Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Ihr natürlich vorkommendes Kalisalz ist ein saures und wird häufig benutzt, um aus Wäschzeug und dergleichen Tintenflecke zu entfernen, indem das darin befindliche Eisenoxyd von der überschüssigen Säure erst in Oxydul verwandelt und dann gelöst wird; schneller geschieht aber dieses, wenn man die Flecken zuvor mit Schwefelammonium benetzt, indem dieses rascher desoxydirend wirkt und dann mit der Auflösung des Sauerkleesalzes in Berührung bringt. Die Oxalsäure besteht im wasserfreien Zustand, wie sie jedoch nur in den Salzen enthalten ist, aus 6 Th. Kohlenstoff und 12 Th. Sauerstoff, was auf 1 Misch.-Gew. des ersteren $1\frac{1}{2}$ Misch.-Gew. des letzteren giebt; da aber in den neutralen Salzen der Sauerstoff der Basis sich zu dem der Säure wie 1:3 verhält, so muß ihre Zusammensetzung durch C_2O_3 ausgedrückt werden, wonach man sie als eine Verbindung von Kohlenoxyd und Kohlensäure ($CO + CO_2 = C_2O_3$) betrachten kann, und wirklich zerfällt sie in diese beiden Oxyde, wenn ihr das Wasser oder die Basis durch Schwefelsäure entzogen wird, worauf die eben beschriebene Darstellung des Kohlenoxydgases beruht. Die früherhin

Oxalsäure.

Zusammensetzung.

häufig und vielleicht auch jetzt noch mitunter vorkommende Verwendung der Oxalsäure oder des Sauerkleesalzes zur Darstellung säuerlicher Getränke ist gänzlich zu verwerfen, da sie giftig wirkt und in größeren Gaben schnell den Tod verursacht; ihre giftige Wirkung ist jedenfalls durch die starke Verwandtschaft zu den Basen und namentlich zu dem Kalk bedingt, welcher sich als ein Bestandtheil des ganzen thierischen Organismus vorfindet und aus diesem durch Oxalsäure ausgezogen oder vielmehr in eine andere Verbindung gebracht wird. — Ein anderes saures Oxyd des Kohlenstoffes findet sich mit Thonerde verbunden in einem sehr seltenen Mineral, welches wegen seiner Aehnlichkeit mit Honig den Namen Honigstein erhalten hat; die in diesem enthaltene Honigsteinsäure oder Mellithsäure besteht aus 24 Th. oder 4 Misch.-Gew. Kohlenstoff und 24 Th. oder 3 Misch.-Gew. Sauerstoff. Aus der schwarzen Masse, welche sich bei der Darstellung des Kalimetalles aus kohlensaurem Kali und Kohle mit verflüchtigt oder beim Schmelzen von Kalium in Kohlenoxydgas entsteht, wird durch Berührung mit Wasser das Kalisalz einer dritten Säure des Kohlenstoffes gebildet, welche wegen der rothen Farbe ihrer Salze Rhodizinsäure genannt wird und aus 18 Th. oder 3 Misch.-Gew. Kohlenstoff und 40 Th. oder 5 Misch.-Gew. Sauerstoff besteht. Wird deren Kalisalzlösung verdunstet, so bildet sich neben Oxalsäure eine vierte Säure des Kohlenstoffes, welche wegen der safrangelben Farbe ihrer Salze Krokonsäure benannt worden ist und aus 30 Th. oder 5 Misch.-Gew. Kohlenstoff und 32 Th. oder 4 Misch.-Gew. Sauerstoff besteht.

Honigsteinsäure.

Rhodizinsäure.

Krokonsäure.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff weder bei gewöhnlicher, noch in erhöhter Temperatur; treffen sie aber im Moment ihres Freiwerdens zusammen, so bildet sich, je nach den Umständen, ein mehr oder weniger mit Kohlenstoff gesättigtes Wasserstoffgas. Dieses ist z. B. der Fall, wenn die das Wasser zersetzenden Metalle kohlenstoffhaltig sind; so entwickelt sich bei der Einwirkung von wässerigen Säuren auf Gußeisen (kohlenstoffhaltiges Eisen) ein Wasserstoffgas, was mehr oder minder reich an einem Kohlenwasser-

Verhalten des Kohlenstoffes gegen Wasserstoff.

Kohlenwasserstoff.

stoffgas ist und deßhalb mit einer mehr leuchtenden Flamme, als das reine Wasserstoffgas verbrennt; ferner bildet sich auch Kohlenwasserstoff bei der Fäulniß und bei der trocknen Destillation organischer Substanzen. Je nach den Umständen besteht der auf letztere Weise gebildete Kohlenwasserstoff aus gleichen Mischungsgewichten Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus 1 Misch.-Gew. des ersteren und 2 Misch.-Gew. des letzteren. Außer diesen beiden Kohlenwasserstoffen giebt es jedoch noch eine sehr große Zahl anderer, welche theils durch den organischen Lebensproceß, theils durch Zersetzung anderer organischen Verbindungen gebildet werden, theils gasförmig, theils flüssig, theils fest sind, sich durch ihre ungemeine Brennbarkeit auszeichnen und besonders deßhalb höchst merkwürdig sind, daß eine große Anzahl derselben ganz verschiedene Formen und andere physikalische, so wie chemische Eigenschaften bei ganz gleicher Zusammensetzung haben und diejenige Masse von Verbindungen bilden, die als isomere und polymere Körper bezeichnet werden. Ihre Beschreibung gehört durchgehends der organischen Chemie an, während wir hier nur die eben erwähnten beiden Kohlenwasserstoffe in Betrachtung ziehen, da sie sich auch auf chemischem Wege erzeugen lassen. Die beiden Kohlenwasserstoffe werden nach ihrem spec. Gewicht in leichtes und schweres Kohlenwasserstoffgas unterschieden. Das leichte Kohlenwasserstoffgas ist beinahe um die Hälfte leichter als die atmosphärische Luft und besonders deßhalb von besonderem Interesse, weil es diejenige Gasart ist, welche sich häufig in Steinkohlenbergwerken vorfindet und, wie bereits in der vorigen Vorlesung (s. S. 194.) erwähnt ist, wegen der Entzündbarkeit und der damit verbundenen heftigen Explosionen seines Gemisches mit atmosphärischer Luft für den armen Bergmann sehr gefährlich wird. In den Steinkohlenbergwerken wird dieses Gas, welches wegen seines Vorkommens darin auch Grubengas oder wegen seiner explodirenden Eigenschaft schlagendes Wetter genannt wird, wahrscheinlich auf dieselbe Weise erzeugt, wie in dem faulenden Schlamm stehender Wässer (Sümpfe), wo es die Ursache der beim Umrühren aufsteigenden Luftblasen ist und, da es hier ziemlich rein auftritt, auch Sumpfgas genannt wird. Man

Leichtes Kohlenwasserstoffgas.

Gewinnung. kann sich, namentlich im Sommer, leicht eine Quantität dieser Gasart verschaffen, wenn man mit einem Stock in dem Schlamme eines Teiches rührt und die dabei in die Höhe steigenden Luftblasen unter einer mit Wasser gefüllten und mit einem Hahn versehenen Glocke auffammelt. Man muß aber dabei die Vorsicht beobachten, daß man nicht die Oeffnung der Glocke oberhalb des Wasserspiegels bringt, weil sonst Wasser ausfließen und statt dessen atmosphärische Luft eintreten und dadurch ein Gasgemische entstehen würde, welches beim Ausströmen aus dem geöffneten Hahn und Anzünden nach innen zurückbrennen und hier auf einmal mit gefährlicher Explosion verbrennen könnte. Hat man sich durch Umrühren an verschiedenen Stellen des Teichschlammes eine hinreichende Quantität der Sumpfluft aufgesammelt, so setzt man die Glocke noch unterhalb des Wassers in ein anderes weiteres und tiefes Gefäß und hebt sie mit diesem und dem darin befindlichen Wasser, durch welches es gegen die Vermischung mit atmosphärischer Luft geschützt wird, heraus. Will man seine Verbrennungserscheinungen kennen lernen, so drückt man die Glocke mit der einen Hand in ein mit Wasser gefülltes Gefäß nieder, öffnet den Hahn der Glocke und nähert dann der Oeffnung der eingesetzten engen Glasröhre einen brennenden Körper, wobei sich augenblicklich das ausströmende Gas entzünden und wie das Wasserstoffgas, aber mit einer gelblichen Flamme, verbrennen wird. Man kann sich dieses

Darstellung. Gas, aber mit Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas vermengt, auch darstellen, wenn man Weingeistdämpfe durch ein glühendes Rohr streichen läßt, wobei diese durch die bloße Thätigkeit der Wärme in diese drei Gasarten zerfällt. Ganz rein und auf eine leichter auszuführende Weise erhält man aber das leichte Kohlenwasserstoffgas, wenn man in einer kleinen Retorte ein inniges Gemenge aus gleichen Misch.-Gew. oder 85 Th. geschmolzenem Barythydrat und 83 Th. wasserfreiem essigsauren Natron durch die Flamme einer starken Weingeistlampe erhitzt und das sich hierbei entwickelnde Gas nach der Austreibung der atmosphärischen Luft durch eine Gasleitungsröhre unter eine mit Wasser gefüllte und in einem weiten mit Wasser gefüllten Gefäße befindliche Glocke leitet. In

diesem Processe wird durch die Thätigkeit der Wärme und durch die Gegenwart des Barytes nicht allein die in dem Natronsalz befindliche Essigsäure, welche eine Verbindung von 4 Misch.-Gew. Kohlenstoff, 3 Misch.-Gew. Wasserstoff und 3 Misch.-Gew. Sauerstoff ist, sondern auch das im Barythydrat befindliche Wasser bestimmt, in die Elemente zu zerfallen und zu neuen Verbindungen zusammen zu treten; es theilt sich nemlich der Kohlenstoff, dessen eine Hälfte sich mit dem Sauerstoff der Essigsäure und des Wassers zu Kohlensäure, die andere Hälfte aber mit dem Wasserstoff der Essigsäure und dem des Wassers zu leichtem Kohlenwasserstoffgas verbindet. Da die Kohlensäure eine hinreichende Menge solcher basischen Oxyde vorfindet, mit denen sie feuerbeständige Verbindungen bildet, so kann sie nicht entweichen. Man kann sich diesen Proceß besser durch das Schema

Erklärung.

Essigsaures Natron
=
Essigsäure + Natron
$C_4\ H_3\ O_3$ — NaO

$$2CH_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_3,\ C_2\ O_3 \\ H \quad O \end{matrix} \right\} = \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix}$$

(NaO, CO_2)

(BaO, CO_2)

BaO
Wasser + Baryt
=
Barythydrat

versinnlichen. — So wie sich das Kohlenwasserstoffgas beim Ausströmen an die Luft, also beim Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffgases, durch jeden brennenden Körper entzünden läßt, so kann auch die Entzündung seines Gemisches mit Sauerstoffgas durch den elektrischen Funken ganz auf dieselbe Weise wie die des gewöhnlichen Knallgases bewerkstelligt werden. Will man diesen Versuch anstellen, so muß man

Entzündung des mit Sauerstoffgas vermengten Sumpfgases durch den elektrischen Funken.

jedoch mit großer Vorsicht verfahren, um nicht beschädigt zu werden. Man muß eine sehr starke Verpuffungsröhre nehmen, darf nur eine sehr kleine Quantität des Gasgemisches, etwa $\frac{1}{20}$ Kubikzoll mit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll oder etwas mehr Sauerstoffgas vermischt, auf einmal entzünden und muß außerdem, um den üblen Folgen einer etwaigen Zerschmetterung vorzubeugen, den Theil der Verpuffungsröhre, wo das Gasgemische befindlich ist, mit einem Stück Zeug umwickeln; nach diesen Vorsichtsmaßregeln ist es erst zulässig, die Verpuffung auszuführen. Die Produkte derselben sind bei hinreichendem Sauerstoffgas (auf 1 Vol. Kohlenwasserstoffgas 2 Vol. Sauerstoffgas) tropfbares Wasser und eben so viel Kohlensäure, als die Raummenge des Kohlenwasserstoffgases betrug. Da nun 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas zu tropfbarem Wasser und das Sauerstoffgas bei seiner Verbindung mit Kohle zu Kohlensäure zusammentreten und diese bei ihrer Umwandlung in Kohlenoxydgas keine Raumveränderung erleidet, also die Kohlensäure als eine Verbindung von 1 Vol. Sauerstoffgas mit $\frac{1}{2}$ Vol. hypothetischem Kohlenstoffgas betrachtet werden muß, das Kohlenwasserstoffgas aber bei der Verbrennung sein gleiches Volumen Kohlensäure giebt, so muß jenes in Raumverhältnissen als eine Verbindung von $\frac{1}{2}$ Maß Kohlenstoffgas mit 2 Vol. Wasserstoffgas, die sich zu 1 Maß verdichtet haben, betrachtet werden und dieses wird dadurch bestätigt, daß das Kohlenwasserstoffgas beim anhaltenden Elektrisiren oder Leiten durch ein stark glühendes Rohr, wobei es zersetzt wird, unter Abscheidung von Kohle sein doppeltes Volumen Wasserstoffgas giebt. Das Kohlenwasserstoffgas ist ein Begleiter des gewöhnlichen Leuchtgases und dient demnach mit bei der Gasbeleuchtung; da, wo es in größeren Massen aus der Erde hervorquillt, wie z. B. an der Ems, in der Nähe des Rheins aus einem verfallenen Grubenschacht, wird es angebrannt und als Heizmaterial, so wie an anderen Orten zum Betrieb von Töpfereien, Salzsiedereien u. s. w. verwendet. Es wirkt nicht giftig und deßhalb können auch Bergleute in solchen Räumen, wo in den oberen Schichten die (S. 194.) erwähnte und später zu beschreibende Sicherheitslaterne in ihrem Inneren Explosionen verursacht, also

Produkte der Verbrennung.

Zusammensetzung.

Anwendung.

Kohlenwasserstoffgas vorhanden ist, ohne Erregung eines merklichen Unwohlseins fortarbeiten.

Schwerer Kohlenwasserstoff.

Das schwere Kohlenwasserstoffgas, so benannt, weil es mehr als um die Hälfte schwerer als das erste Gas ist, steht in seinem spec. Gewichte der atmosphärischen Luft sehr nahe; es bildet sich vorzüglich dann in größeren Mengen, wenn organische Substanzen in verschlossenen Gefäßen einer schnellen starken Erhitzung unterworfen werden und wenn Weingeist oder Aether mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt wird. Auf letztere Weise kann man dieses Gas rein darstellen, wenn man fürerst in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäß 1 Th. starken Weingeist unter Umrühren mit einem Glasstab nach und nach mit 4 Theilen englischer Schwefelsäure vermischt und dann dieses Gemische in einem Kolben (oder einer Retorte), welcher ohngefähr nur zu einem Drittel davon angefüllt wird und mit einer Gasleitungsröhre versehen ist, um das auftretende Gas unter eine mit Wasser gefüllte Glocke leiten zu können, nach und nach bis zum Sieden erhitzt und das frei werdende Gas erst dann unter der Glocke aufsammelt, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Apparat entfernt ist. Beobachtet man hierbei den Inhalt des Kolbens, so wird man ihn erst braun, später schwarz und zuletzt in eine schwarze kohlige Masse verwandelt werden sehen. In diesem Zeitpunkt kann man die Erhitzung unterbrechen, weil dann nur wenig oder gar kein Kohlenwasserstoffgas, sondern hauptsächlich schwefelige Säure auftritt. In diesem Proceß wird ein Theil des Weingeistes, welcher aus 4 Misch.-Gew. Kohlenstoff, 6 Misch.-Gew. Wasserstoff und 2 Misch.-Gew. Sauerstoff besteht, durch den Contact mit der Schwefelsäure bestimmt, in Kohlenwasserstoffgas und Wasser ($C_4 H_6 O_2 = 4 CH + 2 HO$) zu zerfallen, ein anderer Theil aber durch die chemische Einwirkung der Schwefelsäure so zersetzt, daß sich sein Wasserstoff theils mit dem in ihm bereits enthaltenen Sauerstoff, theils aber auch mit einem Theil des Sauerstoffes der Schwefelsäure zu Wasser verbindet und unter Abscheidung von Kohle schwefelige Säure gebildet wird ($C_4 H_6 O_2 + 4 SO_3 =$

Darstellung.

Erklärung.

$6HO + 4C + 4SO_2$). Diese ist ebenfalls gasförmig, aber auch zugleich in Wasser löslich, weßhalb sie von dem Sperrwasser absorbirt wird; um jedoch ganz sicher zu sein, daß dem Kohlenwasserstoffgas keine schwefelige Säure beigemischt bleibt, braucht man nur zu dem Sperrwasser etwas Kalkmilch oder Kalilauge zu geben, wodurch die schwefelige Säure chemisch gebunden wird. Das schwere Kohlenwasserstoffgas ist wie das leichte ganz farblos, unterscheidet sich aber von diesem schon durch den eigenthümlichen Geruch und dadurch, daß es beim Einathmen tödtlich wirkt, und zeichnet sich besonders dadurch aus, daß es an der Luft angezündet mit der intensivsten Lichtentwicklung verbrennt, wie man wahrnehmen kann, wenn man die mit dem Gas angefüllte Glocke in dem Sperrwasser mit der einen Hand niederdrückt und das nach dem Oeffnen des Hahnes ausströmende Gas durch einen flammenden Körper entzündet; wegen der ungemeinen Leuchtkraft dieses Gases und wegen seiner Anwendung als Leuchtmaterial, worauf wir sogleich zurückkommen werden, hat man dasselbe Leuchtgas genannt. Es bildet mit atmosphärischer Luft eben so explodirende Gasgemische, wie das leichte Kohlenwasserstoffgas, und deßhalb muß da, wo mit diesem Gas die Erleuchtung bewerkstelligt wird, immer die größte Beaufsichtigung auf die Dichtigkeit des zu seiner Darstellung und seiner Weiterleitung dienenden Apparates geführt werden, so wie auch in Zimmern und anderen eingeschlossenen Räumen, wo Leuchtgasröhren ausmünden, darauf gesehen werden, daß deren Hähne immer geschlossen sind, wenn das Gas nicht verbrannt wird. Ein Gasgemisch aus Leuchtgas und Sauerstoffgas läßt sich durch den elektrischen Funken, wie das Gemisch des Sumpfgases entzünden, wobei aber ebenfalls mit derselben Vorsicht, wie mit diesem (s. S. 236.) verfahren werden muß; zur vollkommenen Verbrennung von 1 Maß Leuchtgas sind 3 Maß Sauerstoffgas erforderlich und es bilden sich hierbei tropfbares Wasser und 2 Maß Kohlensäure, woraus hervorgeht, daß in 1 Maß Leuchtgas 2 Maß Wasserstoffgas und 1 Maß Kohlenstoffgas enthalten sind. Das Leuchtgas hat die Eigenschaft, in Berührung mit Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur und

Eigenschaften.

Leuchtkraft.

Vorsicht bei Gasbeleuchtung.

Produkte der Verbrennung.

Verhalten gegen Chlor.

im Dunkeln eine tropfbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch zu bilden; wegen der ölartigen Beschaffenheit dieser Flüssigkeit hat man das Leuchtgas auch ölbildendes Gas genannt. Dieses Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Chlor wird auch benutzt, um die Menge des ersteren in Gasgemischen zu ermitteln; der Proceß muß aber im Dunkeln ausgeführt werden, da auch Wasserstoff und Kohlenoxyd sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Chlor, aber nur unter Mitwirkung des starken Tages- oder Sonnenlichtes verbinden.

Gasarten der trocknen Destillation.

Bei der trocknen Erhitzung des Holzes, der Knochen und der Steinkohlen (s. S. 196, 206 u. 208.) erhält man neben einer wässerigen und theerigen Flüssigkeit auch eine große Menge gasartiger Produkte; untersucht man dieselben auf die Leuchtkraft ihrer Flammen, indem man die Glocken, in welchen sich das Gas befindet, in dem Sperrwasser niederdrückt und das nach dem Oeffnen des Hahnes ausströmende Gas durch einen brennenden Körper entzündet, so wird man sehr verschiedene Resultate erhalten; das Gas von der trocknen Destillation des Holzes wird mit einer die des leichten Kohlenwasserstoffgases wenig übertreffenden, das der Knochen schon mit einer mehr leuchtenden und das der Steinkohlen mit einer die der gewöhnlichen Leuchtmaterialien übertreffenden Flamme verbrennen; untersucht man hingegen dasjenige Gas von der trocknen Destillation der Steinkohlen, welches zuerst durch Kalkwasser gegangen ist, auf seine Leuchtkraft, so wird man dieselbe nur wenig der des ganz reinen Leuchtgases nachstehend finden. Wegen dieser ungemeinen Leuchtkraft des Steinkohlengases wird dieses jetzt auch als Leuchtmaterial für Zimmer- und Straßenbeleuchtung ganzer Städte benutzt. Es wird zu diesem Behuf in besonderen großartigen Anstalten dargestellt, indem man sog. Backkohlen in neben und über einander liegenden, starken, gußeisernen Cylindern, welche davon nur zum Theil erfüllt werden, mit eisernen Gasleitungsröhren und einem gemeinschaftlichen Cylinder zur Verdichtung des Theers versehen sind und durch eiserne Schriben verschlossen werden, in be-

Steinkohlengas und Gasbeleuchtung.

sonderen Oefen bis zum Glühen erhitzt. Um hierbei die größte Menge des schweren Kohlenwasserstoffgases zu erzeugen, muß der Cylinder bis zum Kirschrothglühen erhitzt werden, weil bei einer niedrigeren Temperatur zu viel Theer gebildet, bei einer höheren Temperatur aber mehr Wasserstoff in Freiheit gesetzt und aus dem gebildeten schweren Kohlenwasserstoffgas wieder Kohlenstoff abgesetzt wird. Sobald die vollkommene Zersetzung der erhitzten Steinkohlen stattgefunden hat, werden die gebildeten Coaks noch glühend herausgenommen und zur Feuerung desselben Ofens benutzt, die entleerten Cylinder aber wieder mit trocknen Steinkohlen zum Theil angefüllt und verschlossen und so die Gasbereitung ununterbrochen in demselben Ofen fortgesetzt, bis dieser oder die zur Füllung dienenden Cylinder zerstört sind. Die hierbei auftretenden Produkte verdichten sich zum Theil in dem gemeinschaftlichen Kühlapparat, welcher nach theilweiser Anfüllung durch Oeffnen eines Hahnes entleert wird; die gasförmigen Produkte, welche zum Theil aus unverdichteten Dämpfen des Theeres (und hierdurch noch in der Leuchtkraft vermehrt werden), zum Theil aber aus schwerem und leichtem Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, schwefeliger Säure, Kohlensäure und Ammoniak bestehen, werden entweder durch ein gußeisernes Rohr in ein mit Kalkmilch gefülltes und mit einer Quirlvorrichtung versehenes Gefäß oder durch mehrere Behälter geleitet, in welchen feuchter Kalk auf Moos oder Heu ausgebreitet ist; hier werden die Kohlensäure und schwefelige Säure, so wie noch ein Theil der theerartigen Produkte verdichtet und das übrig bleibende Gas ist zum Gebrauche tauglich. Es wird in den Gasometer geleitet, der nach dem Verbrauch des Leuchtgases mehr oder minder groß ist, in manchen Gasanstalten den Umfang eines großen Hauses hat und, ein großes, aus Eisenblech luftdicht zusammengesetztes und mit Wasser gefülltes Gefäß darstellt, das mit einem Gegengewicht versehen ist, um leicht in die Höhe gehoben werden zu können, und eine dichte Umfassungsmauer als Sperrgefäß hat. Ist dieses mit dem gereinigten Leuchtgas angefüllt, so wird die Zuleitungsröhre geschlossen und das weiter zutretende Gas nach einem anderen

Gasometer geleitet, das darin befindliche aber durch Oeffnung des Hahnes in der Ableitungsröhre und Beschweren des Gasometers mit Gewichten nach den Haupt- und aus diesen in die Nebenleitungsröhren gedrängt und tritt dann aus den Mündungen der letzteren, an welchen ein Hahn und der sog. Brenner befindlich ist, nach dem Oeffnen des Hahnes aus und wird sogleich durch einen brennenden Körper entzündet. — Das Leuchtgas wird auch an manchen Orten, wo die Materialien billig zu beziehen sind, aus Oel, Fett, Harzen u. s. w. dargestellt, indem man diese Körper, von welchen die schlechteren Sorten verwendet werden können, in der Rothglühhitze zersetzt. Zu diesem Zweck läßt man sie in eine hufeisenförmige, in dem glühenden Theile mit Ziegelstücken oder Coaks angefüllte, gußeiserne Retorte durch einen an einem Trichter befindlichen, den Zufluß regelnden Hahn fallen; durch die vielfache Oberfläche, welche man der Retorte durch Ziegelstücke giebt, wird die Zersetzung der zufließenden Materialien befördert und diese verwandeln sich unter Abscheidung von Kohle in gasförmige Körper, welche durch eine Röhre in einen Behälter geleitet werden, worin sich der gebildete Theer und das unzersetzte Fett oder Oel abscheidet, welches zu einer neuen Zersetzung benutzt wird; aus diesem Behälter werden die nicht verdichteten Produkte, ohne einer weiteren Reinigung zu bedürfen, nach dem großen Gasbehälter und nach Füllung desselben in die Haupt- und Nebenleitungsröhren zum Verbrauch geleitet. Aus 1 Maß Oel erhält man auf diese Weise gegen 750 Maaß oder aus 1 Quart gegen 29 Kubikfuß Leuchtgas, welches zwischen 18 bis 30% schweres Kohlenwasserstoffgas enthält und deßhalb eine viel größere Leuchtkraft besitzt, als das Steinkohlengas, welches selten über 12, im besten Fall aber nur 20% schweres Kohlenwasserstoffgas enthält. Für Deutschland ist jedoch die Bereitung dieser Art von Leuchtgas zu kostspielig, da in 5—5½ Stunden für eine Gasflamme, zu deren Speisung man durchschnittlich 5—5½ Kubikfuß Leuchtgas in Rechnung zu bringen hat, die Gase aus 1 Quart Oel gebraucht werden; das dadurch erzeugte Licht übertrifft aber weit das des gewöhnlich verbrennenden Oeles, da seine Leucht-

Leuchtgas aus anderen Materialien.

kraft um das $2\frac{1}{2}$fache stärker ist, als die des verbrennenden Steinkohlengases. Das aus dem Oel erzeugte Gas wird auch als tragbares Gasleuchtmaterial benutzt, indem es sich in starken Gefäßen ungemein comprimiren läßt und beim Oeffnen eines den Ausfluß regelnden Hahnes wieder ausströmt und angebrannt werden kann. — Das Leuchtgas wird in der Glühhitze, wie das Grubengas, unter Abscheidung von Kohle zersetzt; ist es hierbei mit Eisen in Berührung, so wird die abgeschiedene Kohle zum Theil von diesem aufgenommen und man benutzt dieses Verhalten, um durch Glühen von Eisen in Kohlenwasserstoffgas eine Sorte Stahl darzustellen.

Benutzung des Leuchtgases zur Stahlfabrikation.

Verbrennung der gewöhnlichen Heiz- und Leuchtmaterialien.

Das Verbrennen der Heiz- und Leuchtmaterialien ist durch nichts Anderes bedingt, als daß die aus ihnen in der Hitze gebildet werdenden flüchtigen Produkte, welche aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd bestehen, bei der stattfindenden hohen Temperatur bestimmt werden, sich durch den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffgases unter Wärme- und Lichtentwicklung vollständig zu oxydiren. Die Bedingnisse der Verbrennung sind demnach eine gehörig hohe Temperatur und ein hinreichender Luftzutritt; sind diese gegeben, so findet die Verbrennung vollständig und unter der möglichst hohen Wärmeentwicklung statt. Kein einfacher Körper verbrennt, bevor er nicht bis zu einem gewissen Punkt erhitzt worden und jeder hört auf zu brennen, wenn er bis zu einem gewissen Punkt abgekühlt worden ist; dasselbe gilt für die Verbindungen brennbarer Körper, woraus die Brenn- und Leuchtmaterialien bestehen, nemlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff mit mehr oder weniger (oder auch gar keinem) Sauerstoff, welcher letzterer, wenn er bereits vorhanden ist, schwächend auf die Heizkraft wirkt, indem diese nur durch die Menge des bei der Verbrennung zutretenden Sauerstoffgases bedingt ist; enthält ein Körper Sauerstoff, so muß er demnach mit einer um so geringeren Wärmeentwicklung verbrennen, je mehr er davon enthält; aus diesem Grund hat verbrennendes Holz eine geringere Heizkraft als Steinkohle, weil diese eine größere Menge Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniß zum Sauerstoff enthält als jenes, in welchem so viel Sauerstoff enthalten

ist, daß man den Wasserstoff darin als fast vollkommen oxydirt, als Wasser, betrachten kann. Kohlen oder Coaks haben im Verhältniß zum Gewicht eine größere Heizkraft als Holz oder Steinkohle, weil durch die vorher stattgefundene Erhitzung aller Sauerstoff in Form flüchtiger Produkte weggeführt worden ist. Verbrennendes Wasserstoffgas entwickelt eine höhere Temperatur, als Kohle, weil es bei der Verbrennung eine weit größere Menge Sauerstoffgas aufnimmt, als die Kohle; es nimmt nemlich die 8fache, Kohle aber nur die $2\frac{2}{3}$fache Gewichtsmenge Sauerstoffgas auf. Abgesehen von den Gewichtsmengen der verbrennenden Körper hängt aber auch die Heizkraft von der Geschwindigkeit ab, mit der sie verbrennen, die wiederum abhängig von dem Aggregatzustand des verbrennenden Körpers ist; Wasserstoff und gasförmige Verbindungen desselben mit Kohlenstoff verbrennen, als höchst bewegliche Körper, rascher als Kohle, der flüchtige Weingeist rascher als Oel oder Fett, leichte Hölzer rascher als harte, Holzkohle leichter als Steinkohle und diese wieder leichter als Anthracit oder Graphit. Diese verschiedenen Verhältnisse bedingen den größeren oder geringeren Werth eines Heizmaterials, der aber auch noch abhängig ist von der Menge des in ihm mechanisch enthaltenen Wassers; es ist eine allgemein bekannte alte Erfahrung, daß sog. grüne d. h. frisch gefällte, noch den Pflanzensaft, also Wasser enthaltende Hölzer beim Verbrennen eine weit geringere Heizkraft besitzen, als längere Zeit gefällte und ausgetrocknete; die Ursache dieser geringeren Heizkraft liegt in der großen Menge von Wärme, welche beim Verdunsten des Wassers von dessen Dampf gebunden wird, worüber die belehrenden Thatsachen in der achten Vorlesung (s. S. 105.) gegeben worden sind; nur einige Körper machen hiervon und zwar bei einer hohen Temperatur eine Ausnahme und können sogar mit einer weit größeren Heizkraft verbrennen, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen. In diesem Falle erleidet aber das vorhandene Wasser selbst eine Zersetzung, wobei sich seine Elemente mit dem vorhandenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff verbinden, dieses aber bei der stattfindenden hohen Temperatur wieder zersetzt und der frei

gewordene Wasserstoff nun durch den zutretenden atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird; hierin liegt der Grund, warum brennende Kohlen oder Coaks beim Besprengen mit Wasser, wie es von den Schmieden im Essenfeuer geschieht, eine heftigere Gluth entwickeln und weßhalb bei sehr heftigen Feuersbrünsten durch Bespritzen mit nicht hinreichendem Wasser die Gluth nicht vermindert, sondern sogar verstärkt wird.

Für die Verbrennung nöthige Wärme.

Die erste Bedingung zur Verbrennung der Heiz- und Leuchtmaterialien ist also eine für jeden derselben verschieden starke Temperaturerhöhung; man kann kein Stück Holz entzünden, bevor es nicht durch einen anderen brennenden Körper bis zu einem gewissen Punkt erhitzt worden ist, bei welchem die Verwandtschaft des verbrennenden Körpers zu dem Sauerstoff in Thätigkeit tritt und sich durch die Verbrennungserscheinungen kund giebt. Ist der zu verbrennende Körper, wie das Holz, ein zusammengesetzter, so bilden sich fürerst durch die einwirkende Wärme flüchtige kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Produkte, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, welche durch den zutretenden Sauerstoff in Flamme ausbrechen und sich vollständig oxydiren; später erst, nachdem durch die Hitze alle möglichen flüchtigen Produkte gebildet worden sind und Kohle zurückgeblieben ist, geht die Verbrennung auf diese über und ist dann nur mit der Bildung von Kohlensäure verbunden, während im Anfange durch die verbrennenden Kohlenwasserstoffe zugleich Wasserbildung stattfindet. Der Verbrennungsproceß beginnt also mit einem Verkohlungsproceß und wirft sich im Anfang nur auf die brennbaren Verkohlungsprodukte. Dasselbe Verhalten zeigen die gewöhnlichen Leuchtmaterialien, welche am Docht verbrannt werden; der an diesem haftende Theil des Wachses, Talges oder Oeles muß fürerst durch einen brennenden Körper bis zur Entzündung erhitzt werden; ist diese eingeleitet, so wird durch die Capillarität des Dochtes der ursprünglich flüssige oder durch die Wärme flüssig gewordene Körper an diesem in die Höhe gepumpt und im Inneren der Flamme durch die hohe Temperatur in flüchtige Produkte zersetzt, welche sich im Aeußeren der Flamme vollständig oxydiren; wir haben

hierbei dieselbe Erscheinung, wie bei der Bereitung des Leuchtgases aus Oel, indem sich ebenfalls aus dem gebildeten Kohlenwasserstoff Kohle abscheidet, die sich an dem Docht absetzt, so daß er von Zeit zu Zeit gereinigt werden muß.

Verlöschen durch Abkühlung.

Zum Fortbrennen eines Körpers ist auch nothwendig, daß er bei einer gewissen hohen Temperatur erhalten werde. Bläst man eine Flamme aus, so geschieht dieses durch die Abkühlung, welche der Luftstrom hervorbringt; dasselbe findet statt beim Besprengen mit Wasser und man benutzt diese Eigenschaft, um Feuersbrünste durch Aufspritzen von Wasser zu löschen, muß aber dieses, wie zuvor erörtert worden, in hinreichender Menge in die Gluth bringen. Auch feste kalte Körper wirken auf glühende und flammende Substanzen wärmeentziehend und zwar um so kräftiger, je mehr sie gute Wärmeleiter sind. Legt man z. B. glühende Kohlen auf Eisen, Holz und Asche, so wird die auf dem die Wärme gut leitenden Eisen rasch, die auf dem die Wärme weniger gut leitenden Holz langsamer und die auf der die Wärme schlecht leitenden Asche noch langsamer verlöschen. Ein recht interessantes Experiment über das Verlöschen brennender Körper durch einen die Wärme gut leitenden kann auch noch in der Weise ausgeführt werden, daß man ohngefähr in die Mitte der Flamme einer Weingeistlampe einen Ring von Eisendrath hält, wo dann die Flamme eine Zeitlang zur Hälfte verlöscht wird, nach einiger Zeit aber und zwar um so eher, je schwächer der Drath des Ringes ist und je eher er also durch die Hitze der unteren Flamme auf eine für die Verbrennung der Weingeistdämpfe geeignete Temperatur gebracht wird, die Flamme wieder durch den Ring hindurchschlägt. Erhitzt man aber zuvor den Drathring, so wirkt derselbe beim Eintauchen in die Flamme nicht verlöschend, sondern diese schlägt sogleich durch denselben hindurch; bringt man hingegen einen kalten Metallring bis an den Grund der Flamme, so kann man dieselbe gänzlich verlöschen. Dasselbe Verhalten zeigen auch die brennenden Gasarten, wie Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas und dergl., wenn über deren Flamme eine Combination von Metallringen ge-

halten wird. Hält man z. B. in die Flamme des so leicht brennbaren leichten Kohlenwasserstoffgases in einiger Entfernung von deren Grund ein Metallnetz z. B. ein Stück von einem feinen Drathsieb, am besten ein solches, welches auf den Quadratzoll 400 Maschen (Löcher) hat, so wird das durch den Zutritt der Luft brennende Gas nur bis an das Netz fortbrennen und die Flamme nicht eher sich auch oberhalb einstellen, bis das Netz an der Berührungsfläche bis zum Weißglühen erhitzt worden ist. Kehrt man diesen Versuch um, indem man über ausströmendes leichtes Kohlenwasserstoffgas ein Drathnetz hält und dann oberhalb desselben einen brennenden Körper bringt, so wird sich der Gasstrom zwar entzünden, aber nur oberhalb des Netzes fortbrennen und auch, da hierbei das Netz nicht stark genug erhitzt wird, selbst nach längerem Brennen die Flamme nicht nach unten zurückschlagen. Durch die Eigenschaft der mit einer Flamme brennenden Körper, durch wärmeableitende Substanzen in der Verbrennung theilweise gestört zu werden, läßt es sich leicht erklären, warum man aus eingeschlossenen Räumen strömende explodirende Gasgemische, wie z. B. bei dem (S. 90.) beschriebenen Knallgasgebläse, wo jedoch noch andere Sicherheitsmaßregeln angebracht sind, ohne Gefahr entzünden kann, wenn nur das Ausgangsrohr hinreichend eng ist und aus einem guten Wärmeleiter besteht, um die Flamme nach hinten oder unten zu hinreichend abzukühlen. Außerdem ist noch davon von dem englischen Chemiker Hy. Davy eine der nützlichsten Anwendungen gemacht worden, nemlich die Einführung der nach ihm benannten schon öfters erwähnten

Sicherheitslampen.

Sicherheitslampen. Diese besteht aus einem Cylinder von mehrfach überwundenem Kupferdrathgewebe, welches oben dicht mit einem Metalldeckel verschlossen ist, der mit einem Haken versehen und durch mehrere im Kreis stehende Metallstäbe mit einem den Cylinder beschließenden Schraubenring verbunden ist; an diesen wird ein Oelbehälter angeschraubt, in welchem man von außen durch eine Oeffnung Oel nachgießen kann; durch den Oelbehälter geht ein enger Kanal, durch welchen ein Drath geführt ist, um hiermit den Docht putzen zu können, wodurch das Oeffnen der Vorrichtung be-

seitigt wird. In manchen Gruben, wo diese Lampen gebraucht werden, ist noch eine Vorsichtsmaßregel an denselben angebracht, dieselben nemlich so zu verschließen, daß sie nach dem Anzünden in gefährlicher Luft in keinem gewöhnlichen Fall von dem Bergmann geöffnet werden können, und so allen Gefahren vorgebeugt wird, die durch Unachtsamkeit derselben entstehen könnte. Mit dieser Sicherheitslampe kann der Bergmann ohne Gefahr zur Grube fahren und kommt er in eine Luftschicht, die aus dem explodirenden Gemenge des Grubengases besteht, so findet wegen der durch das Drathgewebe stattfindenden Abkühlung die Verbrennung des explodirenden Gasgemisches nur im Inneren des Cylinders statt und giebt sich theils durch die verlängerte und flackernde Flamme, theils durch ein eigenthümliches schwaches Geräusch kund, wodurch der Bergmann auf die Gefahr aufmerksam gemacht wird und sich retten kann. — Auch die Dämpfe des Weingeistes oder Aethers, noch mehr aber das Leuchtgas bilden mit atmosphärischer Luft vermischt explodirende Gasgemenge, die, wenn sie in eingeschlossenen Räumen befindlich sind, bei der Annäherung eines brennenden Körpers furchtbare Zerstörungen hervorbringen können. Es ist daher sehr zweckmäßig, an solchen Orten, wo sich derartige Dämpfe entwickeln, wie in Branntweinbrennereien, chemischen Laboratorien oder in Aufbewahrungsräumen, wo sie durch Zerbrechen der Gefäße flüchtiger brennbarer Körper aufsteigen können, so wie in Gasanstalten sich zur Beleuchtung der Sicherheitslampe zu bedienen, von deren Wirksamkeit man sich überzeugen kann, wenn man dieselbe angezündet und zusammengesetzt auf einen Tisch unter einer offenen Glocke so stellt, daß diese noch etwas über den Tischrand hervorragt, damit ein immerwährender Luftwechsel stattfindet, und dann auf ein unter dem Zwischenraume der Glockenwand und des Tischrandes hervorragendes Stück Löschpapier etwas Aether tröpfelt, welcher hier rasch verdunstet und mit der von unten zuströmenden atmosphärischen Luft gemengt nach dem Inneren der Glocke dringt, wodurch sogleich an der Flamme die oben erwähnte Erscheinung, nemlich eine Verlängerung und Flackern derselben eintritt, was

so lange andauert als noch Aetherdampf mit eindringt, mit dem Verschwinden desselben aber aufhört.

Für die Verbrennung nöthiger Luftwechsel.

Aus früheren, wie aus der heutigen Vorlesung geht hervor, daß die gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bedingt sind, und daß die Verbrennung um so vollständiger und rascher stattfindet, je mehr Sauerstoff dem verbrennenden Körper dargeboten wird. Hieraus ersieht man die Nothwendigkeit, daß zu einem brennenden Körper immer frische atmosphärische Luft treten und die entsauerstoffte, mit Verbrennungs- oder (als Rauch) mit Verkohlungsprodukten vermischte abgeleitet werden muß. Wenn man einen Holzspan so weit erhitzt, daß er an dem einen Ende in Flamme ausbricht und diesen Theil dann in eine etwas weite, mit der Oeffnung nach unten gestürzte, an dem anderen Ende zugeschmolzene Glasröhre hält, so wird er nur außerhalb der Röhre fortbrennen, im Inneren derselben aber nur verkohlen, weil er hier nicht den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff vorfindet, jedoch durch die an dem äußeren brennenden Theile befindliche Flamme noch so weit erhitzt wird, um zum Theil zersetzt zu werden. Hält man den brennenden Holzspan dagegen auf dieselbe Weise in eine an beiden Seiten offene Glasröhre, so wird er auch im Inneren derselben fortbrennen, weil die entsauerstoffte Luft und die Verbrennungsprodukte oben entweichen und durch von unten zuströmende neue atmosphärische Luft ersetzt werden können. In den beiden früheren Versuchen, bei welchen die Bildung des Wassers und der Kohlensäure (s. S. 221.) bei Verbrennen des Weingeistes unter einer mit Quecksilber oder Kalkwasser gesperrten Glocke dargethan wurde, ist das Fortbrennen des Weingeistes nur dadurch bedingt, daß durch die bis zum Boden reichende Röhre aus der Umgebung atmosphärische Luft zugeführt, die entsauerstoffte aber durch die andere Röhre abgeleitet und so ein fortwährender Luftwechsel unterhalten wird. Würde man die Verbrennung des Weingeistes unter einer vollkommen abgeschlossenen Glocke vornehmen, so könnte dieselbe nicht länger stattfinden, als bis der größte Theil des in der einge-

Rasche oder flammende Verbrennung.

Oefen.

schlossenen Luft enthaltenen Sauerstoffgases verzehrt wäre, worauf dann die Lampe verlöschen müßte. Auf dem Princip des beständigen Luftwechsels beruhen auch alle unsere Heiz- und Leuchtapparate: betrachtet man irgend einen Ofen z. B. einen sog. Kanonenofen, so erhält das auf dem Rost liegende glühende oder flammende Heizmaterial den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff (indem die in dem Feuerraum befindliche Luft vermöge ihrer geringeren Dichtigkeit durch ein Rohr entweicht) durch Zuströmung der atmosphärischen Luft durch die geöffnete Zugthüre und kann mit der für die Construction eines jeden Ofens möglichst raschen Heftigkeit und dadurch bedingten größten Wärmeentwicklung verbrennen; schließt man die Zugthüre, so wird der Zufluß der atmosphärischen Luft bedeutend, jedoch nicht gänzlich verhindert und die Verbrennung findet weit weniger rasch und mit weniger Wärmeentwicklung statt; verschließt man auch das Rohr durch Umdrehen der darin befindlichen Klappe, so wird auch die Ableitung der entsauerstofften Luft verhindert und die Verbrennung geht, wenn das Brennmaterial wasserstoff- und sauerstoffhaltig ist, durch die stattfindende hohe Temperatur in einen Verkohlungsproceß über, der sich alsbald durch die Verbreitung des Rauchgeruches kund giebt, bis auch dieser mit der nach und nach stattfindenden Temperaturverminderung aufhört und das Feuer gänzlich verlischt. Bewerkstelligt man vor diesem Zeitpunkt wieder den gehörigen Luftwechsel durch Oeffnen der Zugthüre und Klappe, so tritt auch wieder die Verbrennung ein. Derartige Oefen eignen sich zwar ganz besonders zur schnellen Erwärmung von eingeschlossenen Räumen, entführen aber auch eine große Menge von Wärme nach dem Schornstein, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Hand an die dem Schornstein zunächst gelegene Stelle der Röhre legt, die sich sehr heiß zeigen wird, was anzeigt, daß der entwickelnden Wärme nicht hinreichende Zeit gewährt wurde, nach dem Zimmerraum auszustrahlen. Die zweckmäßigsten Oefen für eine gleichmäßige und andauernde Erwärmung von Zimmerräumen sind solche, in denen die entsauerstoffte Luft durch eine Reihe von Zügen streichen muß, um alle entwickelte Wärme an deren Wände abzugeben

und von diesen nach dem Zimmerraum ausstrahlen zu lassen. Zu dieser Art von Oefen gehören diejenigen, welche aus 3 — 5 etagenförmig über einander gesetzten, durch Züge mit einander in Verbindung stehenden, leeren Kästen bestehen und also der durch den Ofen streichenden erhitzten Luft die möglichst große Oberfläche darbieten, um die Wärme zu entlassen; gewöhnlich sind diese Etagenöfen aus Gußeisen verfertigt, weßhalb sie, da dieses ein sehr guter Wärmeleiter ist, rasch durchheizen, nach dem Ausgehen des Feuers aber auch und selbst nach dem Verschluß der Zugthüre und der Klappe bald abkühlen; werden hingegen derartige Oefen aus gebrannter Waare, wie Kacheln, Dachziegeln oder besonders hierzu verfertigten Platten zusammengesetzt, so heizen sie zwar im Anfang nicht so rasch durch, halten aber nach dem Ausgehen die aufgenommene Wärme länger zurück und lassen durch langsame Ausströmung derselben den Zimmerraum längere Zeit bei einer mäßigen Temperatur. Besteht der Feuerraum aus einem gußeisernen Kasten, die übrigen aber aus gebrannten Platten, so wird, wie in vielen Stubenöfen mit verschiedenen Modifikationen, eine schnelle Durchheizung mit einer langsamen Abkühlung verbunden. Auch der oben beschriebene Kanonenofen kann mit einer im Zimmer befindlichen, aus Platten zusammengesetzten Vorrichtung verbunden werden, um beim Durchstreichen der erhitzten Luft deren Wärme aufzunehmen und nach und nach wieder abzugeben. Während man bei den Stubenöfen der erhitzten atmosphärischen Luft die möglichst vielseitige Berührung mit wärmeleitenden Körpern giebt, muß man bei den verschiedenen Oefen, welche zur Erhitzung anderer Körper dienen, die entwickelte Wärme so zu leiten suchen, daß sie an jene die möglichst große Menge abgiebt. Durch die Form der Gegenstände, die erhitzt werden sollen, und durch das zu verwendende Feuermaterial wird die Construction der hierzu nöthigen Oefen bedingt, deren weitere Erörterung hier zu weit führen würde; jedoch ist es nothwendig, einen Ofen näher zu beschreiben, der für sehr viele chemische Processe, wenn sie nicht in großem Maßstab ausgeführt werden sollen und keine zu hohe Temperatur erfordern, brauchbar ist und für

Chemischer Ofen.

jeden Chemiker eine unbedingt nothwendige Geräthschaft ist. Der wirkliche Ofen besteht aus einem 9—12 Zoll hohen und 7—9 Zoll im Durchmesser haltenden Cylinder von starkem Schwarzblech, welcher einem mit Rost, über diesem mit zwei durch überstülpende Deckel verschließbaren, zum Einschieben von Flintenläufen dienenden, sich gegenüberstehenden Oeffnungen, in derselbe Höhe außen mit zwei gegenüberstehenden eisernen und in Holz gefaßten Handhaben, noch höher mit zwei neben einander liegenden, zum Auflegen von Retorten und dergl. dienenden, beweglichen Eisenstäben, deren nöthige Oeffnungen beim Herausnehmen von Thonpfropfen verschlossen werden können, und am oberen Rand mit einem halbkreisförmigen, zum Einlegen der Retortenhälse dienenden Einschnitt, ferner mit einer zum Einlegen der Kohlen dienenden Thüre und unten im Aschenraum mit einer zur Regulirung des Zuges und Herausnahme der Asche dienenden Schubthüre versehen und außerdem mit einem nach unten sich verengernden Beschlag von feuerfestem Thon ausgefüttert ist und in dieser Form zum Erhitzen von Flüssigkeiten in metallenen, porcellanen oder gläsernen Geräthschaften, zu trocknen Destillationen über freiem Feuer u. s. w. benutzt wird. Zur Vervollständigung dieses Ofens gehören: 1) die sog. Kapelle, die aus einem in eine etwas längliche Halbkugel ausgetriebenen Stück Eisenblech besteht, welches mit einem, an mehreren Stellen behufs der Unterhaltung des Luftzuges durchlöcherten Rand und einem dem Einschnitt des Ofens entsprechenden und zu einem halbrunden Kanal verlängerten Einschnitt versehen ist und dazu dient, um Retorten zwischen Sand oder ausgelaugter Asche (daher Sand- oder Aschenkapelle) eingehüllt zu erhitzen und deßhalb einer langsam gesteigerten und gleichmäßigen Erhitzung auszusetzen; 2) das sog. Sandbad, welches aus einem unteren, genau über den Ofen passenden eisernen Cylinder und hiermit genau in Verbindung aus einem oberen weiteren besteht, welcher durch einen kreisförmigen, behufs der Unterhaltung des Luftzugs mit verschließbaren Oeffnungen versehenen Rand und durch eine tellerförmige Vertiefung geschlossen und mit Sand gefüllt wird, um nach der Erhitzung desselben in offenen Gefäßen darin zu verdampfen oder über-

haupt einen Gegenstand zu erwärmen oder zu trocknen, und 3) der sog. Thurm, welcher zur Vermehrung des Luftzuges und dadurch bedingten stärkeren Wärmeentwicklung bei Schmelzprocessen gebraucht wird und aus einer schwarzblechernen, sich verengernden Kappe besteht, welche mit einer langen Röhre verbunden und an der Seite mit einer zur Beobachtung des Feuers (auch zur Nachwerfung von Kohlen) dienenden und mit einem Deckel verschlossenen Oeffnung versehen und mit feuerfestem Thon ausgefüttert ist und auch über den Rand des Ofens gestürzt werden kann, wo das darin befindliche brennende Heizmaterial in eine solche Gluth gebracht wird, daß sehr schwer schmelzbare Körper in diesem Ofen in den Fluß gebracht werden können. Man nennt diese Art Oefen, von denen in einem Laboratorium mehrere von verschiedenen Dimensionen gebraucht werden, weil sie bei der Heizung ein einem starken Wind ähnliches Geräusch hervorbringen, Windöfen oder, zum Unterschied von den festgemauerten, oft nur für besondere Zwecke dienenden, auch tragbare Oefen. Einen für sehr viele Versuche ausreichenden Ofen dieser Art kann man sich leicht selbst construiren, wenn man einen Passauer Schmelztiegel von nöthiger Größe am Boden an verschiedenen Stellen mit einem starken Bohrer durchlöchert, was wenig Schwierigkeiten macht, dann einen anderen gleich großen Tiegel im Drittheil seiner Höhe durch- und vom untersten Stück auch den Boden abschneidet, an dessen engere Mündung mehrere Einschnitte anbringt und dann den durchbohrten ganzen Tiegel in dieses Bodenstück einsetzt, wo man dann einen Windofen hat, in welchem die Bohrlöcher des ganzen Tiegels den Rost, die Einschnitte in dem Untersatz das Zugloch vertreten und das andere Stück des durchschnittenen Tiegels als Thurm benutzt werden kann. Das gewöhnliche Heizmaterial für diese chemischen Oefen sind die Holzkohlen, die aber, um keine zu großen Zwischenräume zu geben und die möglichst große Hitze hervorzubringen, nur in nußgroßen Stücken in dem Ofen verwendet werden dürfen. In der neueren Zeit, seitdem man angefangen hat, die chemischen Versuche in einem weit kleineren Maßstabe und oft nur mit

Weingeist-lampe.

Minimis der Materie anzustellen, hat man als Heizmaterial den Weingeist immer mehr und mehr in Gebrauch genommen (selbst auch für manche häusliche Zwecke, wie für Thee- und Kaffeebereiten, Beefsteaksbraten u. s. w.) und dadurch die große Bequemlichkeit gewonnen, mit der Weingeistlampe an jedem beliebigen Orte, in dem elegantesten Zimmer arbeiten zu können, ohne befürchten zu müssen, durch herumfliegenden Aschenstaub Verunreinigungen in die dem Versuch unterworfenen Substanzen und in die Umgebung zu bringen oder durch den Kohlendunst belästigt zu werden. Je nach der Natur und der Menge der Substanz, die der Erhitzung unterworfen werden soll, bedient man sich einer sog. einfachen Weingeistlampe oder einer solchen mit doppeltem Luftzug. Zu einer e i n f a c h e n W e i n g e i s t l a m p e kann man sich eines jeden beliebigen Gefäßes bedienen, wenn dieses nur eine so weite Oeffnung hat, daß man in dieselbe zur Aufnahme des mehr oder weniger starken Dochtes eine mit einer, die Oeffnung des Gefäßes bedeckenden Kappe versehene Metallhülse oder eine Röhre von schwachem Glas mittels eines durchbohrten und zur Erhaltung der Communication zwischen innerer und äußerer Luft an der Seite eingeschnittenen Korkes einsetzen kann, wie z. B. ein etwa 4 Loth Wasser fassendes starkes Glas, dessen Rand man durch Einschneiden mit einer scharfen dreikandigen Feile absprengen und die unebene Schnittfläche durch Feilen mit der genäßten Feile glatt schleifen kann, zu einer Weingeistlampe ganz passend ist; dann setzt man eine Röhre von dünnem Glas in einen durchbohrten und an der Seite eingeschnittenen Kork, zieht einen Docht hindurch, der jedoch nicht zu fest darin stecken darf, und setzt dann die Röhre in das an der Mündung abgesprengte und mit Weingeist gefüllte Glas, stürzt aber beim Nichtgebrauch der Lampe eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre darüber, um das Verdunsten des Weingeistes zu verhindern. Auf dieselbe Weise sind die einfachen Weingeistlampen construirt, die von Glasarbeitern und Mechanicis gemacht werden; sie unterscheiden sich nur in der Form des zur Aufnahme des Weingeistes und der Dochtröhre dienenden Gefäßes und dadurch, daß der das Verdunsten des Weingeistes verhindernde

Deckel auf den Hals des Weingeistgefäßes eingeschliffen ist und also ein vollkommner Verschluß bewerkstelligt ist. Mit derartigen Weingeistlampen kann man sehr viele chemische Experimente anstellen, indem sie eine nicht unbedeutende Wärme entwickeln, wenn der Docht rein, nicht zu schwach oder niedrig und der Weingeist hinreichend stark ist. Die Intensität der Hitze einer solchen Weingeistlampe wird noch vermehrt, wenn man über den Hals derselben eine Art Schornstein stürzt, welcher aus einer engeren, mit Einschnitten versehenen Hülse, einem hiermit verbundenen weiteren und einem in letztere passenden offenen Glascylinder besteht und bezweckt, daß die durch die Einschnitte strömende Luft zwischen der Glaswand und der Flamme stärker erhitzt wird, deßhalb mit einer größeren Geschwindigkeit in die Höhe steigt, also um so schneller durch zuströmende Luft ersetzt und deßhalb die Verbrennung rascher stattfindet, also auch eine größere Menge Wärme entwickelt wird. Zur gleichmäßigen Erhitzung langer Gegenstände bedient man sich der sog. vielflammigen Weingeistlampe, welche aus zwei Metallkästen besteht, die nach innen zu etwas erhöht und mit einer Reihe von Hülsen versehen sind, in welche die breiten Dochte eingeschoben sind, und die entweder für jeden Kasten durch einen gemeinschaftlichen Deckel oder jede der Hülsen mit einem besonderen verschlossen werden; in dem abnehmbaren Deckel der Metallkästen ist außer den Hülsen auch noch eine Oeffnung zum Nachgießen des Weingeistes enthalten, welcher, wenn er verbrannt ist, entweder ganz einfach oder, und zwar viel sicherer gegen Entzündungen, durch eine Trichterröhre nachgegossen wird, welche gleich oberhalb des zum Einsetzen dienenden Korkes in einen rechten Winkel und hierauf in einem Bogen ab- und aufwärts gebogen ist; sie geht in dem Kasten bis auf den Grund und gewährt nicht allein die Sicherheit, daß beim Nachgießen der Weingeist nicht entzündet wird, sondern auch den Vortheil durch den Stand des Weingeistes in dem Bogen der Röhren auch den im Inneren der Metallkästen anzuzeigen. Diese selbst sind auf der Unterlage, auf welcher zwei sich gegenüberstehende, durch Schrauben stellbare Stative zum Auflegen der

Vielfache Weingeistlampe.

Röhren befestigt sind, hin und her schiebbar, so daß dadurch ihr nöthiger Stand leicht bewerkstelligt werden kann. Um eine nöthige Verstärkung oder Schwächung der Weingeistflammen leicht bewerkstelligen zu können, läßt man durch die Länge des Kastens an den daselbst offenen Hülsen eine lange zackige Walze anbringen, welche von außen gedreht werden kann. Aus der weiter unten darzulegenden Zusammensetzung der Flamme geht hervor, daß die Verbrennung des Weingeistdampfes nur in dem äußeren Theil derselben und an der Spitze vollständig, also auch hier nur die größte Wärmeentwicklung stattfindet und größere Gegenstände deßhalb durch eine einfache Flamme nicht auf eine hohe Temperatur erhitzt werden können. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, hat man Lampen construirt, bei denen der atmosphärische Sauerstoff nicht allein von außen, sondern auch von innen zu dem brennenden Weingeist treten und so dessen Flammen, weil die Verbrennung vielseitiger ist, eine viel höhere Hitze entwickeln können. Die für alle chemischen Versuche beste doppelzügige Lampe ist die Berzelius'sche Weingeistlampe, ein für Alle, welche sich mit der Chemie praktisch beschäftigen, unentbehrliches Instrument. In dieser wird ein kreisförmiges Docht zwischen zwei Cylindern, welche unten durch eine horizontale Platte verbunden sind, mittels eines gezahnten Rades und einer gezahnten Stange beliebig hoch und niedrig gestellt, indem an der Stange unten eine Querstange und an dieser ein Ring befestigt ist, über welchen der Docht gespannt wird, und behufs der Beweglichkeit der Querstange ein Behälter angebracht ist. Dieser steht mit einem Weingeistbehälter nur durch ein Rohr in Verbindung. In dem Weingeistbehälter ist eine verschließbare Oeffnung zum Nachgießen des Weingeistes und in die vordere Wand ein Stück Glas dicht eingesetzt, um hierdurch den Stand des Weingeistes zu erkennen; über dem Dochtbehälter ist ein weiter blecherner Schornstein angebracht. Durch das höhere oder niedere Stellen des Dochtes mittels Drehung des gezahnten Rades wird der zuströmenden Luft mehr oder weniger Weingeist zur Verbrennung dargeboten, jene strömt aber sowohl von außen an der Seite, als auch von innen durch

Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug.

den Kanal zu. Ist der Docht vollkommen gerade abgeschnitten und mit keinem verkohlten Rande versehen, so kann man mit dieser Vorrichtung in einem kleinen Platintiegel ein Loth kohlensaures Natron binnen 15 Minuten zum Schmelzen bringen. Um die Verdunstung des Weingeistes beim Nichtgebrauch zu verhindern, wird die Dochthülse mit einem Deckel bedeckt, welcher innerhalb einen Kork zur Verschließung des Kanals enthält.

Langsame Verbrennung.

Mehrere brennbare Körper haben auch die Eigenschaft, bei einer niedrigeren Temperatur, als zum Entflammen nöthig ist, sich mit dem Sauerstoff unter mehr oder minder großer Wärme- und Lichtentwicklung zu verbinden, wo sich dann aber die Produkte, wenn die brennbaren Körper organischen Ursprunges sind, wesentlich von denen der raschen oder flammenden Verbrennung unterscheiden. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß eine brennende Kerze oder Oelflamme (wenn die Materialien rein sind) keinen Geruch verbreitet, indem die Produkte der raschen Verbrennung, die Kohlensäure und das Wasser, keinen Geruch haben; eben so bekannt ist aber auch die Erscheinung, daß ein Kerzenlicht oder eine Oelflamme ausgeblasen sehr oft einen glühenden Docht giebt, der nach und nach unter Verbreitung eines höchst unangenehmen Geruches verlöscht, daß also die Verbrennungsprodukte des Talges und Oeles am glühenden Dochte ganz andere sein müssen, als bei der flammenden Verbrennung; ähnliche unangenehme Gerüche, also von der raschen Verbrennung abweichende Produkte, entwickeln sich beim langsamen Verbrennen oder, nach allgemeinerem Sprachgebrauch, beim Versengen von Haaren, Kleidungsstücken, Federn, Papier u. s. w. Am genauesten sind bis jetzt die Verbrennungsprodukte bei verschiedenen Temperaturen von Weingeist und Aether, namentlich aber von ersterem bekannt und nur dadurch bedingt, daß eine bestimmte Menge Weingeist bei der Verbrennung eine nach der Temperatur verschiedene und mit der Erniedrigung derselben abnehmende Menge Sauerstoff aufnimmt. Bei der flammenden Verbrennung des Weingeistes bilden sich, wie bereits bekannt ist, nur Kohlensäure und Wasser; läßt man hingegen den

Glühende Verbrennung.

Weingeistdampf mit einem glühenden Platindrath in Berührung kommen und sammelt die Produkte auf, was leicht auf die Weise bewerkstelligt werden kann, daß man in den Docht einer Weingeistlampe einen spiralförmig gewundenen Platindrath steckt, den Docht anzündet und die Flamme nach dem Grunde zu verlöscht, so daß der obere Platindrath glühend bleibt; setzt man dann die Lampe unter einen Glashelm, so wird der Platindrath nicht allein so lange fortglühen, als noch Weingeist in der Lampe enthalten ist, sondern auch einen die Augen und die Nase stark reizenden Dampf entwickeln, welcher sich mit dem gleichzeitig gebildeten Wasser in dem Helm verdichtet und durch dessen Abzugsrohr nach der angesetzten Vorlage als eine eigenthümlich sauer und brennend schmeckende Flüssigkeit abtröpfelt. Es vertritt also hier der glühende Platindrath dieselbe Stelle an der Weingeistlampe, die der glühende Docht an einem ausgelöschten Kerzenlicht einnimmt, nur daß jener wegen der ungemeinen Flüchtigkeit des Weingeistes die langsame Verbrennung desselben beendigt, während der glühende Docht nach und nach durch Temperaturerniedrigung verlöscht und die langsame Verbrennung bald aufhört. Die Produkte der glühenden Verbrennung des Weingeistes sind außer Wasser und Kohlensäure sehr verschiedener Art, doch läßt sich aus Analogien schließen, daß diese letzteren die Zersetzungsprodukte eines anderen sind, welches Aldehydsäure genannt wird. Der Weingeist hat aber auch die Eigenschaft, schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur oxydirt oder verbrannt zu werden, wenn man denselben in sehr verdünntem Zustande, wie in den Schnellessigfabriken, in vielfache Berührung mit der atmosphärischen Luft oder in mehr concentrirtem Zustande dampfförmig mit Platinmohr in Berührung bringt; besonders rasch kann man diese mit wenig Wärme, aber ohne alle Lichtentwicklung stattfindende Verbrennung des Weingeistes am Platinmohr, welcher nur höchst fein zertheiltes Platin mit einer ungemein großen Menge mechanisch absorbirtem Sauerstoffgas ist, wahrnehmen, wenn man diesen, auf einer Uhrschale ausgebreitet und mit Wasser befeuchtet, auf einer Unterlage in eine Glasschale stellt, deren Grund mit gewöhnlichem wasserhaltigen Weingeist bedeckt ist,

Dunkle Verbrennung.

und über diese eine mit einem Stöpsel versehene Glocke stürzt, an deren innerer Wand ein bis zum Boden reichendes Stück Fließpapier angelegt ist, um den Weingeist in die Höhe zu saugen und zur rascheren Verdunstung zu bringen. Nach einiger Zeit wird man beim Oeffnen des Stöpsels einen eigenthümlichen, ätherartigen, erstickenden Geruch wahrnehmen, der durch die Bildung eines besonderen Körpers, des Aldehydes, bedingt ist; setzt man dann in die Oeffnung der Glocke einen Kork mit zwei Glasröhren, von denen die eine bis nahe an die Oberfläche des Weingeistes, die andere aber nur etwas unterhalb des Korkes reicht, um hiermit die Circulation der Luft herzustellen (indem der mechanisch absorbirte Sauerstoff des Platinmohres bei dieser Umwandlung des Weingeistes aufgenommen, aber durch den der atmosphärischen Luft wieder ersetzt wird) und stellt die Vorrichtung in das helle Tageslicht, so wird man nach 1 oder 2 Tagen den ätherartigen Geruch verschwunden finden und statt dessen einen rein sauren wahrnehmen, indem sich durch weitere Einwirkung des Sauerstoffes auf den Aldehyd dieser in Essigsäure verwandelt hat. Betrachtet man die Verbrennungsprodukte des Weingeistes, welcher aus 4 Misch.-Gew. Kohlenstoff, 6 Misch.-Gew. Wasserstoff und 2 Misch.-Gew. Sauerstoff (das mit ihm vermischte Wasser ist ohne Einfluß) besteht, in aufsteigender Reihe, so erhält man folgendes Bild:

1) dunkle Verbrennung:

a) $C_4H_6O_2 + 2\,O = C_4H_4O_2$ (Aldehyd) $+ 2\,HO$ (Wasser);
b) $C_4H_4O_2 + 2\,O = C_4H_3O_3$ (Essigsäure) $+ HO$;

2) glühende Verbrennung:

$C_4H_6O_2 + 3\,O = C_4H_3O_2$ (Aldehydsäure, als primäres Produkt und in Ameisensäure, Essigäther, Aldehyd und Acetal zerfallend) $+ 3\,HO$;

3) flammende Verbrennung:

$C_4H_6O_2 + 12\,O = 4\,CO_2 + 6\,HO.$

Todte Verbrennung des Aethers.

Eine eigenthümliche Art der Verbrennung zeigt noch der Aether; wenn man diesen auf eine bis zum Kochpunkt erhitzte

Schale gießt, so wird man unter raschem Verschwinden des Aethers einen eigenthümlichen, Augen und Nase durchdringend reizenden Geruch wahrnehmen; stellt man diesen Versuch im Dunklen an, so wird sich noch eine andere Erscheinung darbieten, nemlich die, daß von der Schale aus eine hohe, matte Flamme aufsteigt, die jedoch eine nur wenig oder gar nicht von der umgebenden Luft abweichende Wärme hat.

Leuchtvorrichtungen.

Dieselben Bedingnisse, die zur Entwicklung der höchsten Wärmegrade in dem Verbrennungsproceß der Heizmaterialien gegeben werden müssen, sind auch in dem Verbrennungsproceß der Leuchtmaterialien zur Hervorbringung der größten Lichtentwicklung nothwendig, nemlich eine hinreichend hohe Temperatur und ein fortwährender Luftwechsel. Eine gewöhnliche Oellampe oder ein Kerzenlicht brennt erst an, nachdem dessen Docht durch einen anderen brennenden Körper bis zu dem Punkt erhitzt worden ist, wo das durch den Docht aufgesogene Leuchtmaterial in brennbare Gase verwandelt worden ist, die durch den Zutritt der atmosphärischen Luft verbrennen und durch die dabei frei werdende Wärme immerwährend aus dem Leuchtmaterial gebildet werden. Bei den gewöhnlichsten Leuchtvorrichtungen, der einfachen Oellampe und dem Talglicht, verbrennen die gebildeten Dämpfe und Gase nur am äußeren Theil der Flamme und deßwegen ist die Lichtentwicklung nicht so groß, wie sie bei Oellampen mit doppeltem Luftzug, wie z. B. in den Argand'schen Lampen stattfindet. Solche Leuchtvorrichtungen mit doppeltem Luftzug sind nach demselben Princip construirt, wie die (S. 255.) beschriebene Berzelius'sche Weingeistlampe, mit dem Unterschied, daß die zur äußeren Verbrennung dienende atmosphärische Luft durch den Raum zwischen dem den Luftzug befördernden Glascylinder, die zur inneren Verbrennung dienende Luft aber durch die unten an die Metallkapsel angebrachte Seitenöffnungen tritt und durch den in jener befindlichen Kanal in die Höhe strömt; das zur Speisung der Flamme dienende Oel befindet sich in einem zum Nachgießen mit einer Oeffnung versehenen kreisrunden Behälter, welcher etwas tiefer als die Mündung des Dochtcylinders ist, und steht durch zwei Röhren,

welche zugleich als Träger des Oelbehälters und des darauf zu stürzenden Schirmes dienen, mit dem Dochtcylinder in Verbindung. Da hierdurch der atmosphärischen Luft weit mehr Zutritt gewährt wird, als bei den gewöhnlichen Lampen mit rundem oder breitem Docht, so wird auch in denselben eine größere Menge Oel consumirt, was der Ersparniß wegen sehr berücksichtigt werden muß, besonders wenn nicht so viel Beleuchtung nöthig ist, als durch derartige Vorrichtungen hervorgebracht wird. Es sind eine Anzahl von Veränderungen in den Lampen mit doppeltem Luftzug vorgenommen worden, die aber hier nicht weiter erörtert werden können.

Verlöschen brennender Körper durch Luftabschluß.

Alle brennenden Körper verlöschen, wenn zu ihnen nicht mehr der atmosphärische Sauerstoff gelangen kann, eine Thatsache, die im Leben vielfältig hervortritt, wie z. B. beim Auslöschen des Feuers in Oefen durch Verschließen der Zugkanäle u. s. w. Bei Feuersbrünsten ist es aber nicht möglich, das Zuströmen der atmosphärischen Luft zu der Flamme zu verhindern und man sucht deßhalb diese durch bedeutende Abkühlung, wie durch Aufspritzen von viel Wasser, zu löschen oder auf die flammenden Körper Gegenstände zu bringen, welche diese bedecken und so die unmittelbare Berührung zwischen denselben und der atmosphärischen Luft aufheben. Solche, das Verlöschen der flammenden Körper bedingenden Substanzen können selbst brennbarer Natur sein, wenn sie nur in hinreichender Menge auf jene gebracht werden; so hat man zum Löschen kleiner Flammen mit ganz sicherem Erfolg Häckerling (klein geschnittenes Stroh) benutzt; da aber die schnelle Herbeischaffung der zur Löschung größerer Brände nöthigen Menge Häckerling gewöhnlich sich nur schwierig bewerkstelligen und auch die gleichmäßige Verbreitung desselben über die brennenden und namentlich hohen Gegenstände sich nicht gut ausführen läßt, so hat man bis jetzt nur selten davon Anwendung gemacht. Viel sicherer ist es, dem zur Abkühlung dienenden Wasser Substanzen zuzusetzen, welche nach dem Aufspritzen und Verdunsten des Wassers auf dem vom Feuer ergriffenen oder bedrohten Körper zurückbleiben und diesen mit einer zusammenhängenden Kruste überziehen, durch welche der Zutritt des atmo-

sphärischen Sauerstoffes zu dem glühenden oder heißen Körper verhindert und also die weitere Verbrennung aufgehoben wird. Substanzen dieser Art sind der Lehm oder Thon, der sich bei gehöriger Bewegung in ziemlicher Menge im Wasser aufgeschwemmt erhält und deßwegen durch das Spritzenrohr mit dem Wasser in die Feuersbrunst getrieben werden kann. Auch verschiedene Salze lassen sich zu gleichem Zweck verwenden und namentlich zeichnet sich unter diesen der auch durch seinen Preis die Anwendung nicht verhindernde Alaun aus, indem dieser in Wasser vollkommen löslich ist und deßhalb nicht, wie es bei Anwendung des Lehms oft vorkommt, ein Verstopfen des Spritzenrohres veranlaßt, dann aber auch noch die Eigenschaft hat, beim Eintrocknen eine gewisse Menge Wasser festzuhalten, welches erst bei einer höheren Temperatur und zwar unter starkem Aufblähen des feuerbeständigen Salzes entweicht, wodurch noch um so mehr die Einwirkung der Hitze auf noch nicht entzündete Gegenstände und die des atmosphärischen Sauerstoffgases auf glühende Körper verhindert wird. An Orten, wo sich Salinen befinden, wird auch die beim Salzsieden in großer Menge erhaltene Mutterlauge als ein sehr ausgezeichnetes Löschmittel benutzt, indem durch sie, als eine höchst concentrirte Lösung verschiedener Salze mit vielem Wasser vermischt, diese Operation sehr schnell an jedem damit versehenen Orte ausgeführt werden kann. Bei Bränden in Schornsteinen sind die Dämpfe, welche sich beim Verbrennen des Schwefels bilden, das beste Löschmittel, indem nemlich der an dem Grund des Schornsteins gehaltene brennende Schwefel der zuströmenden atmosphärischen Luft den Sauerstoff entzieht und die gebildete Orydationsstufe des Schwefels, die schwefelige Säure, den Sauerstoff so fest gebunden enthält, daß er nicht an die brennbaren Körper übergeführt wird, also sie auch nicht das Verbrennen unterhalten kann; die schwefelige Säure durchzieht aber, mit dem Stickstoffgas vermengt, den Schornstein und so muß der in diesem brennende Ruß verlöschen.

Schutz gegen flammende Verbrennung.

Die flammende Verbrennung der Körper kann auch verhindert werden, wenn diese mit gewissen, bereits verbrannten

oder oxydirten feuerbeständigen Substanzen getränkt und damit eingetrocknet sind. Hält man z. B. ein Stück Fließpapier in eine Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak oder kieselsaurem Kali, so wird das Papier vermöge seiner Capillarität von diesen Lösungen durchdrungen; trocknet man das Papier auf dem warmen Ofen, so hinterbleibt das phosphorsaure Ammoniak oder kieselsaure Kali theils im Inneren, theils auf der Oberfläche des Papieres und ertheilt ihm die Eigenschaft, in Berührung mit einem brennenden Körper nicht selbst in Flammen auszubrechen oder verbrannt zu werden, sondern nur durch die Einwirkung der aus dem anderen Körper entwickelt werdenden Wärme zu verkohlen und langsam und nur so lange zu verglimmen, als man das Papier in die Flamme selbst hält. Dieses Verhalten benutzt man, um Gegenstände und namentlich solche, welche leicht entzündbar sind, wie Gardinen, Vorhänge, Theaterdecorationen und andere derartige Gegenstände, aber auch selbst Bauholz in gewisser Beziehung feuerbeständig zu machen oder vielmehr gegen eine schnelle Verbreitung eines Feuers zu schützen. Früherhin wandte man gewöhnlich die Lösung des kieselsauren Kalis, welches unter dem Namen Wasserglas bekannt ist und durch Zusammenschmelzen von Quarz und kohlensaurem Kali dargestellt wird, als ein solches Schutzmittel an, mußte aber dasselbe wieder aufgeben, da das eingetrocknete Salz an der Luft durch die darin enthaltene Kohlensäure zersetzt wird, das gebildete kohlensaure Kali auf die vegetabilischen Substanzen moderbildend wirkt und diese so nach und nach zerstört. Diesen Uebelstand zeigt das phosphorsaure Ammoniak nicht und dieses wird deßhalb jetzt als Schutzmittel gegen das flammende Verbrennen der genannten Gegenstände benutzt; man kann es für diesen Zweck billig, wenn auch nicht vollkommen rein, auf die Weise darstellen, daß man 10 Th. weiß gebrannte Knochen, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk bestehen, im gepulverten Zustand mit 8 Th. concentrirter Schwefelsäure und 120 Th. Wasser so lange digerirt, bis alle Schwefelsäure mit dem Kalk verbunden und dagegen die Phosphorsäure abgeschieden ist, dann die helle Flüssigkeit mit rohem kohlensauren Ammoniak, wie es durch Destillation des

gefaulten Harnes oder bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen erhalten wird, schwach übersättigt und die von dem gebildeten kohlensauren Kalk (indem die Phosphorsäure eine Quantität phosphorsauren Kalk gelöst enthält und dieser durch das kohlensaure Ammoniak zersetzt wird) abgegossene Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet; oder man löst ungebrannte Knochen in Salzsäure (wobei die Leimsubstanz zurückbleibt und auf Leim benutzt werden kann) und zersetzt die Lösung ebenfalls durch kohlensaures Ammoniak, wobei kohlensaurer Kalk, Salmiak und phosphorsaures Ammoniak entstehen, welche beiden letzteren in dem Wasser gelöst bleiben und beim Verdunsten und Abkühlen getrennt krystallisiren. Zur Tränkung der Zeuge wird das phosphorsaure Ammoniak, dem für diesen Zweck ein Rückhalt von salzsaurem Ammoniak nicht nachtheilig, vielmehr vortheilhaft ist, in der 20fachen Menge Wasser gelöst.

Flamme.

Aus den verschiedenen in diesen beiden letzteren Vorlesungen dargelegten Thatsachen geht hervor, daß diejenige Verbrennungserscheinung, die wir mit dem Namen **Flamme** bezeichnen, in weiter nichts als dem Glühen einer Gas- oder Dampfart besteht und daß bei den zusammengesetzten, nicht flüchtigen, brennbaren Körpern der Verbrennung eine trockne Destillation, d. h. eine Zerlegung durch Einwirkung starker Hitze vorangeht. Dieses letztere kann man ganz deutlich bei dem schon früher angestellten Versuche sehen, wenn man nemlich in einen zum Theil mit Kohlensäure angefüllten Cylinder eine brennende Kerze langsam taucht, wo diese, wenn sie innerhalb der Kohlensäure kommt, verlöscht, aber noch eine kurze Zeit Dämpfe entwickelt, welche auf der Oberfläche der Kohlensäure fortbrennen. Man kann aber auch diese Erscheinung an einer kleinen Vorrichtung wahrnehmen, die mitunter noch als Nachtlampe benutzt wird; sie besteht aus einer schwachen Metallschale, in welcher am Grund in einer Fassung eine an beiden Seiten offene enge Röhre von Metall oder Glas angebracht ist; die ganze Vorrichtung ist so leicht, daß sie noch auf Oel schwimmt; das Röhrchen wirkt capillarisch, so lange es kalt ist, zeigt aber in der Wärme ein umge-

kehrtes Verhalten, weßhalb das Gewicht des ganzen Lämpchens so viel betragen muß, daß der Druck des äußeren Oeles die Depression des in dem Röhrchen enthaltenen Oeles aufhebt. Erhitzt man das obere Ende der Röhre mit einem brennenden Körper, so wird das unter diesem befindliche Oel zum Sieden gebracht und die hierbei auftretenden Dämpfe steigen durch den übrigen Theil der Röhre und entzünden sich, so wie sie an die Luft treten, durch den brennenden Körper, wobei ihre Flamme so viel Wärme entwickelt, daß die weitere Dampfbildung des Oeles und dadurch bedingtes Fortbrennen unterhalten wird. Dieselbe Erscheinung der Dampfbildung und Verbrennung findet am Dochte statt; ist das Leuchtmaterial fest, wie an den Kerzen, so wird durch die Wärme der Flamme fürerst oben ein Bassin von geschmolzenem Leuchtmaterial gebildet, welches durch die Capillarität des unverkohlten Dochtes in die Höhe gepumpt und durch die an dem geschwärzten Docht stattfindende Hitze zersetzt wird. — Betrachtet man irgend eine Flamme, so wird man immer mehrere Theile derselben wahrnehmen können; in der Flamme des Wasserstoffgases und in der des Weingeistes kann man genau einen inneren dunklen Theil und eine äußere brennende, wenig leuchtende Hülle unterscheiden; der innere dunkle Theil ist zuströmendes Wasserstoffgas oder dunstförmiger Weingeist, die äußere Hülle besteht aus den glühenden Produkten der Verbindung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft; hält man einen sehr dünnen Eisendrath in die Flamme, so wird man ganz deutlich wahrnehmen, daß dieser da, wo sich das unverbrannte Wasserstoffgas oder der Weingeistdampf befindet, ganz dunkel bleibt, in der äußeren Hülle aber weißglühend wird, also hier die größte Wärmeentwicklung stattfindet. Eine andere Zusammensetzung findet man in den Flammen des Leuchtgases, des Oeles und der Kerzen; hier hat man nemlich einen inneren Kern, bestehend aus dem austretenden Gas oder den gebildeten Dämpfen des Oeles, Talges u. s. w., und um diesen eine stark leuchtende Hülle, welche von einem sehr schwachen, wenig leuchtenden Mantel umschlossen wird. Hält man in diese Flammen einen sehr schwachen Eisendrath, so wird er in der Mitte dunkel

Zusammensetzung der Flamme.

bleiben und in der leuchtenden Hülle roth, aber nur in dem äußeren Mantel weiß glühen. Noch genauer kann man die Zusammensetzung einer Flamme beobachten, wenn man über und bis beinahe an den Grund derselben ein feines Metallnetz hält, wobei man bei der Weingeistflamme einen dunklen Kern und um diesen herum einen weißglühenden Ring, bei der Kerzenflamme aber um den dunklen Kern einen rothglühenden und um diesen herum einen weißglühenden Ring erhält. Die verschiedenen Theile der Flammen verhalten sich auch in chemischer Beziehung verschieden, indem der äußere Theil oxydirend, der innere Theil aber desoxydirend wirkt, was sich ganz vorzüglich augenfällig zeigt, wenn man einen Streifen schwaches Kupferblech in die Flamme einer Weingeistlampe hält, wobei sich das Kupferblech im Inneren der Flamme ganz kupferglänzend erhalten oder werden wird, während das im äußeren Theil der Flamme befindliche Blech bunt anläuft, aber alsbald wieder rein metallglänzend wird, so bald er in den inneren Theil der Flamme kommt, wogegen die früher kupferglänzende Stelle bunt anläuft; ist das Kupferblech hinreichend dünn, so zeigt sich beim Hin- und Herbewegen desselben in der Flamme ein ausgezeichnet schönes bewegliches Farbenspiel mit abwechselndem Kupferglanz. Diese Erscheinung ist aber nur dadurch bedingt, daß das Kupferblech in der äußeren Flamme durch die hier stattfindende hohe Temperatur und durch den gleichzeitigen Zutritt von atmosphärischem Sauerstoffgas mit einer sehr dünnen Schicht von Kupferoxyd bedeckt, dieses aber, so bald es mit dem inneren, kohlen- und wasserstoffhaltigen Theil der Flamme in Berührung kommt, wieder reducirt wird. — Kann in das Innere einer Flamme Sauerstoff zutreten, wie z. B. in der oben beschriebenen Argand'schen Lampe, so ändert sich die Zusammensetzung derselben in der Weise um, daß die kreisrunde Flamme in der Mitte aus einem dunklen Kern besteht, welcher nach beiden Seiten mit einer stark leuchtenden Hülle und diese mit einem wenig leuchtenden Mantel umgeben ist, hierdurch aber auch, weil hier die vollständige Verbrennung und dadurch bedingte höchste Wärmeentwicklung von zwei Seiten stattfindet, die hinter dem Mantel befindlichen oder in diesen gehaltenen

festen Körper am stärksten erhitzt werden und das meiste Licht ausgeben. Auch einfache Flammen können durch Hineinblasen von atmosphärischer Luft im Inneren eine vollkommene Verbrennung gestatten und dadurch eine viel höhere Temperatur entwickeln. Hierauf beruht die Anwendung des Löthrohres, einer im Wesentlichen nach unten sich verengernden Röhre von Metall, mit welchem man in den Grund einer Weingeist- oder anderen Flamme die durch die Nase einzuziehende atmosphärische Luft bläst und hierdurch nicht allein kleine Gegenstände stark erhitzen, sondern auch, je nachdem der oxydirend oder der desoxydirend wirkende Theil der Flamme auf den Körper fällt, viele derselben oxydiren oder desoxydiren, so wie auch im Kleinen Verbindungen darstellen kann, welche für die einzelnen Körper charakteristisch sind, so daß dieses Instrument eins derjenigen ist, welches der praktische Chemiker gar nicht entbehren kann.

Löthrohr.

Leuchten der Flamme.

Bei den verschiedenen flammenden Verbrennungserscheinungen macht man die Beobachtung, daß die Flamme eines Körpers wenig oder gar nicht, die eines anderen sehr stark leuchtet oder, mit anderen Worten, die Eigenschaft hat, mehr oder minder starke Lichtstrahlen auszugeben; so ist die Flamme des Wasserstoffgases kaum wahrnehmbar, während die des Leuchtgases das intensivste Licht ausstrahlt. Die Ursache dieser Verschiedenhenheit ist durch die Verschiedenheit der Verbrennungsprodukte bedingt; sind diese selbst nur luft- oder dampfförmig, so werden sie durch die stattfindende hohe Temperatur sehr stark ausgedehnt und durch die hierdurch bedingte größere Verbreitung der Wärme die Intensivität der Lichterscheinung geschwächt und, wie beim verbrennenden Wasserstoffgas, in manchen Fällen fast auf nichts reducirt. Ist hingegen das Verbrennungsprodukt fest oder scheidet sich während der Verbrennung ein Körper in fester Form aus, so wird ebenfalls ein großer Theil der Wärme von diesem aufgenommen und durch die dichtere Beschaffenheit desselben bestimmt, in Licht überzugehen. Aus diesem Grund ist die Verbrennung des Phosphors mit einer so starken Lichtentwicklung verbunden; der Phosphor wird durch

die Hitze dampfförmig und verbrennt wegen dieser Beschaffenheit bei hinreichendem Sauerstoffgas um so energischer und deßhalb mit um so größerer Entwicklung von Wärme, welche in dem festen Verbrennungsprodukt die stärkste Lichtentwicklung hervorruft. In den Flammen unserer Leuchtmaterialien findet ebenfalls die Abscheidung eines festen Körpers statt, der aber kein Verbrennungsprodukt, sondern ein Edukt ist. Man wird sich noch des oben (S. 241.) über das leichte Kohlenwasserstoffgas Angeführten erinnern, daß nemlich dieses, so wie überhaupt auch jeder andere Kohlenwasserstoff, beim Leiten durch glühende Röhren unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird; bei der Erhitzung der Leuchtmaterialien bilden sich aber, wie mehrmals erwähnt, Kohlenwasserstoffe, welche beim Entzünden dasselbe Verhalten zeigen, wie beim Leiten durch glühende Röhren; sie werden nemlich im Inneren der Flamme durch die hohe Temperatur, welche in dem äußeren Mantel stattfindet, in Kohle und Wasserstoff zersetzt; auf letzteren wirft sich insbesonders der zutretende Sauerstoff, während die abgeschiedene Kohle wegen ihrer ungemein lockeren Beschaffenheit im Inneren der Flamme schwebend erhalten und durch die beim Verbrennen des Wasserstoffes frei werdende hohe Temperatur bis zum Weißglühen erhitzt wird, nach und nach in dem äußeren Mantel zu Kohlenoxyd verbrennt und in Verbindung mit dem verbrennenden Wasserstoffgas dessen bläuliches Licht bedingt, aber fortwährend durch Zersetzung der durch die Erhitzung aus dem Leuchtmaterial gebildeten Kohlenwasserstoffe oder des ausströmenden Leuchtgases ersetzt wird. Diese Abscheidung der Kohle ist um so reichlicher und die Flamme um so leuchtender, je mehr die Kohlenwasserstoffe Kohlenstoff enthalten, weßhalb auch das schwere Kohlenwasserstoffgas mit einer viel stärkeren Lichtentwicklung verbrennt, als das leichte, kann aber bei sehr kohlenstoffreichen Verbindungen in dem Maße stattfinden, daß die Hitze des verbrennenden Wasserstoffes nicht hinreichend ist, alle Kohle bis zum Weißglühen und späteren Verbrennen zu bringen, diese vielmehr zum Theil entweicht und dann diejenige Erscheinung hervorbringt, welche die *Verbrennung mit rußender Flamme* genannt wird, die jedoch, wie

aus bereits früher Erwähntem bekannt ist, bei den gewöhnlichen Leuchtmaterialien eintreten kann, wenn nicht, wie bei der Rußbildung, die hinreichende Menge Sauerstoff zu dem verbrennenden Körper geführt oder die Flamme durch kalte Gegenstände abgekühlt wird. Da nun die Gegenwart fester Körper die Bedingniß des Leuchtens der Flamme ist, so geht daraus hervor, daß jeder feuerbeständige Körper eine nicht leuchtende Flamme zum Leuchten bringen muß, was auch wirklich der Fall ist; bringt man z. B. in die Flamme des Wasserstoffgases oder Weingeistes ein Gewebe von Platindrath; so wird dieses alsbald glühend und in einem ziemlich hohen Grade Licht ausstrahlen; insbesonders zeichnet sich aber in dieser Beziehung der Kalk aus, welcher, in kleinen Stücken in die Flamme des in reinem Sauerstoffgas verbrennenden Wasserstoffgases gebracht, einen fast unerträglichen Lichtglanz entwickelt. Wird der mit einer wenig leuchtenden Flamme verbrennende Weingeist in einem gewissen Verhältnisse mit einer Lösung des mit rußender Flamme verbrennenden Terpentinöles vermischt, so verbrennt er beim Anzünden mit einer stark leuchtenden Flamme. Ein solches Gemische wird auch jetzt sehr häufig unter dem Namen Gasäther zum Leuchten verwendet und zu seiner Verbrennung dienen die sog. Gaslampen, welche aus einem Behälter für das Leuchtmaterial und einer Metallhülse für den Docht bestehen und auf der verengerten Hülse mit einem kreisförmig durchlöcherten Cylinder versehen sind; wird die Hülse an der Verengerung, bis wohin nur der Docht reicht, erhitzt, so verwandelt sich das bis in die Höhe des Dochtes gepumpte Gemische in Dampf, welcher durch die Oeffnungen ausströmt und sich leicht entzünden läßt; durch die von den Flammen entwickelte und der Metallhülse mitgetheilte Wärme wird fortwährend das aufgepumpte Gemische in Dampf verwandelt und zum Ausströmen bestimmt. Die Leuchtkraft dieses Gemisches übertrifft die der Kerzen und die des Oeles und die ganze Vorrichtung zeichnet sich durch Reinlichkeit vor den gewöhnlichen Leuchtvorrichtungen aus, muß jedoch wegen der leichten Entzündbarkeit des Gemisches vorsichtig behandelt werden, damit

Gasäther.

nicht durch Zerbrechen, Verschütten u. s. w. und darauf folgende Entzündungen Unglücksfälle herbeigeführt werden.

Schluß der elften und zwölften Vorlesung.

Ueber das Cyan.

Wir haben uns noch mit dem Verhalten des Kohlenstoffes zum Stickstoff bekannt zu machen und werden in der Verbindung beider einen der interessantesten Körper kennen lernen. Kohlenstoff und Stickstoff wirken im ungebundenen Zustand bei keiner Temperatur auf einander; nur im Moment ihres Freiwerdens können sie sich mit einander verbinden; so bildet sich eine unbestimmte Verbindung beider, wenn stickstoffhaltige Substanzen der trocknen Destillation unterworfen werden, wobei die zurückbleibende Kohle immer eine größere oder geringere Menge Stickstoff enthält. Wird diese stickstoffhaltige Kohle mit Alkalimetallen erhitzt, so bildet sich eine Verbindung von 12 Th. oder 2 Misch.-Gew. Kohlenstoff und 14 Th. oder 1 Misch.-Gew. Stickstoff, die wegen der blauen Farbe ihrer Verbindung mit Eisen **Blaustoff** oder **Cyan** (richtiger **Kyan**, weil von *κύανος* abgeleitet) genannt wird und im Moment ihrer Bildung an das Alkalimetall tritt; die Zusammensetzung des Cyans wird durch die Formel C_2N und sein chemisches Symbol durch Cy ausgedrückt. Da die Oxyde der Alkalimetalle, die sog. Alkalien und deren Verbindungen mit Kohlensäure in einer hohen Temperatur durch Kohle reducirt werden und in der thierischen Kohle im Verhältniß zu dem Kohlenstoff des Cyans ein großer Ueberschuß des ersteren enthalten ist, so kann die Desoxydation der Alkalimetalle und die Bildung des Cyans in einem Proceß gleichzeitig vorgenommen werden, was auch im Großen bei der Darstellung einer vielgebrauchten Doppelverbindung des Cyans, die unter dem Namen **Blutlaugensalz** bekannt ist, ausgeführt wird; dieses Salz ist eine Verbindung von Cyankalium und Cyaneisen, durch welches letztere ersteres überhaupt eine größere Beständigkeit erhält, und giebt nach

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan oder Kyan.

Verbindung mit Kalium und Eisen.

Blutlaugensalz.

mehrfacher Zersetzung das Cyan aus, weßhalb seine Bildung und Darstellung hier recht füglich angeführt werden kann. Die Darstellung desselben wird im Großen in besonderen Anstalten, in den sog. Blaufarbenwerken vorgenommen, wo im Allgemeinen auf folgende Weise verfahren wird: Fürerst werden knochenfreie thierische Theile, wie Klauen, Abfälle von Horn, Leder u. s. w., eingetrocknetes Blut (daher auch der Name Blutlaugensalz), aber auch stickstoffhaltige Pflanzentheile der trocknen Destillation unterworfen, um die hierbei auftretenden Zersetzungsprodukte, namentlich die ammoniakalischen zu gewinnen und durch weitere Verarbeitung zu verwerthen; die bei der trocknen Destillation genannter Substanzen zurückbleibende thierische Kohle wird nach dem Erkalten höchst fein gepulvert und, je nach der Menge des in ihr enthaltenen Stickstoffs, mit der gleichen bis zur anderthalbfachen Gewichtsmenge guter Pottasche (kohlensaurem Kali) und $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{0}{0}$ Hammerschlag (Eisenoxydoxydul) vermischt und das Gemenge in eiserne, eiförmige Kessel gebracht, von denen mehrere nach hinten etwas nach unten geneigt in einem Ofen neben und über einander gestellt und mit ihrer verschließbaren Oeffnung in die Mauer des Ofens eingesetzt sind; diese werden so weit angefüllt, daß die schmelzende und schäumende Masse beim Oeffnen nicht ausfließen kann, worauf sie nach und nach bis zum Glühen erhitzt und dann verschlossen, aber alle Viertelstunden geöffnet werden, um den Inhalt mit einer eisernen Krücke umzurühren; ist der Inhalt zum Fluß gebracht, so wird noch so lange gefeuert und in dem angegebenen Zwischenraum umgerührt, bis hierbei aus der schmelzenden Masse keine Flammen mehr ausgestoßen werden, wo dann der Proceß beendigt ist und die schmelzende Masse mit eisernen Löffeln in eiserne Kessel geschöpft und jeder Kessel mit einem frischen Gemische angefüllt wird.

Darstellung desselben.

Der bei der Bildung des Blutlaugensalzes thätige chemische Proceß ist sehr zusammengesetzter Art; die Stickstoffkohle, das kohlensaure Kali und das Eisenoxydoxydul wirken bei der stattfindenden hohen Temperatur so auf einander, daß fürerst ein Theil der Kohle auf die Kohlensäure der Pottasche wirkt und diese in Kohlenoxyd ver-

Erklärung der Bildung des Blutlaugensalzes.

wandelt wird, durch dessen Ausstoßen beim Umrühren die blauen Flammen entstehen; dann wirkt ein anderer Theil der Kohle auf das Kali und das Eisenoxydoxydul reducirend, was ebenfalls unter Bildung von Kohlenoxyd stattfindet, und die abgeschiedenen Metalle bestimmen noch einen dritten Theil Kohle, mit dem Stickstoff zu Cyan zusammenzutreten, welches sich im Moment seiner Bildung mit den reducirten Metallen zu einer Doppelverbindung vereinigt; mit dieser und den fremden Salzen der Pottasche bleibt die überschüssige Kohle vermischt, weßhalb die geschmolzene Masse eine schwarzgraue Farbe hat. Um die Kohle zu entfernen, wird die noch heiße Salzmasse in mit weichem Wasser gefüllte Kessel gegeben und hierin längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, wobei sich das Blutlaugensalz und einige Verunreinigungen der Pottasche lösen; die trübe Flüssigkeit wird dann auf Körbe gebracht, welche mit genäßter Leinwand ausgelegt sind und dem Ablaufen überlassen, der kohlige Rückstand aber mit Wasser ausgelaugt und nach dem Trocknen als eine Kohle benutzt, welche die entfärbende Eigenschaft (s. S. 202 ff.) im höchsten Grade besitzt; die abgelaufene Salzlauge wird dann noch heiß in große hölzerne Bottiche gebracht und der Abkühlung überlassen, wobei der größte Theil des Blutlaugensalzes mit wenig kohligen und anderen fremden Theilen in fester Form anschießt und nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge und Abtröpfeln wieder in heißem Wasser bis zur Sättigung desselben gelöst, die Lauge von Neuem filtrirt und dann der Abkühlung überlassen wird, wo man dann das reine Blutlaugensalz erhält. Das Auslaugewasser der kohligen Masse enthält ebenfalls noch von diesem Salze gelöst und wird zur Gewinnung desselben entweder in eisernen Gefäßen verdunstet oder bei der Lösung frisch geschmolzener Massen benutzt.

Reinigung desselben.

Das wasserfreie Blutlaugensalz ist eine Verbindung von 1 Misch.-Gew. Eisen, 2 Misch.-Gew. Kalium und 3 Misch.-Gew. Cyan oder von 1 Misch.-Gew. Cyaneisen (FeCy) und 2 Misch.-Gew. Cyankalium (KCy), wonach also das Cyan dieselbe Stelle in diesen Körpern vertritt, wie der Sauerstoff im Eisenoxydul (FeO) und im Kali (KO). So wie man aber weder aus dem Eisenoxydul noch aus dem Kali

Zusammensetzung.

den Sauerstoff durch Glühen austreiben kann, so wenig kann man das Cyan aus seiner einfachen Verbindung mit Eisen oder Kalium oder aus seiner Doppelverbindung durch Hitze abscheiden; so wie aber die Oxyde der edlen Metalle in der Hitze den Sauerstoff abgeben, so thun dieses auch die Verbindungen des Cyans mit den edlen Metallen. Um eine solche Verbindung darzustellen, muß man aber einen Umweg machen, nemlich aus dem Blutlaugensalz eine Verbindung darstellen, welche die Eigenschaft hat, mit irgend einer Verbindung eines edlen Metalles in Wechselwirkung zu treten. Man hat zu diesem Zweck fürerst alles in dem Blutlaugensalz enthaltene Cyan an Eisen zu binden und dieses geschieht auf die Weise, daß man eine reine Lösung des ersteren mit einer hinreichenden Menge einer vollkommnen neutralen Eisenoxydlösung, z. B. mit schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt, wobei sich eine Verbindung von Einfach-Cyaneisen (Fe Cy) mit Anderthalb-Cyaneisen ($Fe_2 Cy_3$) als ein schön blauer Niederschlag abscheidet, der unter dem Namen **Berlinerblau** hinreichend bekannt ist und vielseitig benutzt wird. Die bei dieser Zersetzung stattfindende Wechselwirkung kann man sich durch folgendes Bild versinnlichen:

Zersetzung des Blutlaugensalzes durch Eisenoxydsalze.

Berlinerblau.

3 Misch.-Gew. (oder 552 Th.) Blutlaugensalz

3 Misch.-Gew. Cyaneisen + 6 Misch.-Gew. Cyankalium

6M.-G. Cyan + 6M.-G. Kalium

= 3FeCy, $2Fe_2Cy_3$ = $2Fe_2Cy_3$

= 6KO = 6KO, SO_3

4M.-G. Eisen + 6M.-G. Sauerstoff

4 Misch.-Gew. Eisenoxyd + 6 Misch.-Gew. Schwefelsäure

4 Misch.-Gew. (oder 280 Th.) schwefelsaures Eisenoxyd.

In dem Berlinerblau sind hiernach 3 Misch.-Gew. Einfach-Cyaneisen mit 4 Misch.-Gew. Anderthalb-Cyaneisen verbunden und es enthält demnach, als Ganzes betrachtet, auf 7 Misch.-Gew. Eisen 9 Misch.-Gew. Cyan. Diese

ganze Menge von Cyan kann aber vom Berlinerblau auf Quecksilber übergetragen werden, wenn man jenes, in hinreichender Menge mit Quecksilberoxyd vermischt, längere Zeit mit Wasser kocht, bis die blaue Farbe der Mischung verschwunden und hiergegen ein halbbrauner fester Körper, — das Produkt der Vereinigung des aus dem Quecksilberoxyd abgeschiedenen Sauerstoffes mit dem Eisen des Berlinerblaues — entstanden ist; in der wässerigen Flüssigkeit hat man einen Körper gelöst, welcher nach der Scheidung von dem gebildeten Eisenoxyd beim Verdunsten in weißen Krystallen anschießt und Cyanquecksilber ist. Diese Verbindung hat, wie das Quecksilberoxyd, die Eigenschaft, bei der Erhitzung in seine Bestandtheile, in Quecksilber und Cyan zu zerfallen. Erhitzt man in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glasröhre trocknes Cyanquecksilber und bringt, wenn die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, die Mündung der Gasleitungsröhre unter eine mit Quecksilber gefüllte und damit gesperrte Röhre, so erhält man ein farbloses Gas, welches, wenn man einige Blasen in die Luft treten läßt einen durchdringenden bittermandelähnlichen Geruch zeigt, aber wegen seiner ungemein giftigen Eigenschaft nur in höchst geringer Menge der Luft beigemischt werden darf; dieses Gas ist entzündbar und verbrennt mit schön pfirsichblüthrother Farbe, wenn man an die Mündung der Gasleitungsröhre einen brennenden Körper bringt. Bei einer Temperatur von — 18° geht es in eine farblose Flüssigkeit über, was auch bei einem Druck von 4 Atmosphären stattfindet. Man kann dieses leicht bewerkstelligen, wenn man eine Quantität trocknes Cyanquecksilber in eine lange gebogene Röhre von starkem Glas bringt, diese dann nach dem offenen Ende zuschmilzt, indem man vor der durch das Löthrohr verstärkten Weingeistflamme dieselbe an einer Stelle unter fortwährendem Umdrehen erhitzt, bis die Glasmasse weich und dehnbar wird und dann unter fortwährendem Erhitzen aus einander zieht, den dabei gebildeten feinen Glasschwanz durch Anblasen der Weingeistflamme abzurunden sucht, und dann den erkalteten leeren Schenkel in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glas legt, den anderen Schenkel

Zersetzung des Berlinerblaues durch Quecksilberoxyd.

Cyanquecksilber.

Darstellung des Cyans.

Eigenschaften.

aber, worin sich das Cyanquecksilber befindet, mit der Flamme der Weingeistlampe vorsichtig erhitzt; sobald sich etwa das Dreifache von dem Rauminhalte der Glasröhre an Cyangas entwickelt hat, ist dasselbe sammt der atmosphärischen Luft einem Druck von 4 Atmosphären ausgesetzt und jenes verdichtet sich in dem kalt gehaltenen Schenkel der Röhre zu einer tropfbaren Flüssigkeit. Bei der Erhitzung des Cyanquecksilbers erhält man immer neben dem metallischen Quecksilber in der Röhre eine schwarze glänzende Masse, die anscheinend Kohle ist, wonach die Zersetzung des Cyanquecksilbers nicht auf eine wie oben angegebene einfache Weise stattfinden würde; wird aber diese schwarze Substanz in Sauerstoffgas oder durch Kupferoxyd verbrannt, so erhält man, wie bei der Verbrennung des Cyangases, ein Gemische von 2 Raumtheilen Kohlensäuregas und 1 Raumtheil Stickstoffgas; sie ist also genau wie das Cyan zusammengesetzt, unterscheidet sich aber von diesem in der Form und in dem Verhalten gegen andere Körper, besonders aber dadurch, daß zur Umwandlung derselben in eine Sauerstoffsäure nur $\frac{1}{4}$ von der zur Umwandlung des Cyans in Cyansäure nothwendigen Sauerstoff gehört; es ist als eine polymerische Modification des Cyans zu betrachten und wird deßhalb Paracyan ($C_8N_4 = 4 \times C_2N$) genannt.

Paracyan: ist polymerisches Cyan.

Verhalten des Cyans gegen einfache Stoffe.

Das Cyan zeichnet sich insbesonders dadurch aus, daß es nicht allein mit Sauerstoff und Wasserstoff, sondern auch mit den meisten übrigen einfachen Stoffen Verbindungen eingeht, welche den Sauerstoffverbindungen derselben entsprechen, d. h. in denen der Sauerstoff durch Cyan vertreten wird; es verhält sich demnach wie ein einfacher Körper und macht also eine Ausnahme von dem allgemeinen Gesetze, daß sich nur einfache mit einfachen und zusammengesetzte mit zusammengesetzten Körpern verbinden können. Im Besonderen zeigt das Cyan noch die größte Aehnlichkeit mit einer Gruppe von einfachen Körpern, die wir in den beiden folgenden Vorlesungen unter dem Namen Salzzeuger kennen lernen werden. Außer den bereits erwähnten Verbindungen des Cyans mit Kalium, Eisen und Quecksilber, die im Allgemeinen

Cyanmetalle, im Besonderen aber Cyanüre, wenn sie den Oxydulen, und Cyanide, wenn sie den Oxyden entsprechen, genannt werden, giebt es noch sehr viele andere Cyanmetalle, welche sich wiederum unter einander, wie z. B. das Cyankalium mit Cyaneisen, zu salzartigen Verbindungen vereinigen, auf welche, wenn dieselben von besonderem Interesse sind, bei den betreffenden Metallen aufmerksam gemacht werden soll. Von den Verbindungen des Cyans mit den nicht metallischen Stoffen sind die mit Sauerstoff, besonders aber die mit Wasserstoff von besonderem Interesse.

Cyansauerstoffsäure.

Beim Einleiten von Cyangas in eine Auflösung von Kali (KO) wird die Hälfte des in diesem enthaltenen Sauerstoffes verdrängt, indem sich einerseits Cyankalium, anderseits aber Cyansäure bildet, welche sich mit dem unzersetzten Kali zu cyansaurem Kali verbindet. Bildlich kann man sich diesen Proceß am besten ausdrücken, wenn man annimmt, daß je 2 Misch.-Gew. Cyangas und Kali auf einander wirken; dann hat man

2 Misch.-Gew. Cyan = 2 Cy

1 Misch.-Gew. Cyan + 1 M.-G. Cyan = KCy

= CyO

= KO, CyO

1 M.-Gew. Sauerstoff + 1 M.-G. Kalium

1 Misch.-Gew. Kali + 1 Misch.-Gew. Kali

2 Misch.-Gew. Kali.

Die Cyansäure ist nur deßhalb von allgemeinerem Interesse, weil sie dieselbe Zusammensetzung wie die bei der trocknen Destillation der Harnsäure sich bildende Cyanursäure und die bei der gegenseitigen Einwirkung von Weingeist, Salpetersäure und Quecksilber oder Silber sich bildende Knallsäure hat. Diese drei Säuren unterscheiden sich nicht allein durch ihre Eigenschaften, sondern auch durch

ihre Sättigungscapacität und gehören zu den polymerischen Verbindungen.

Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure.

Cyan und Wasserstoff wirken für sich nicht auf einander; kommen dieselben aber im Moment ihres Freiwerdens mit einander in Berührung, so vereinigen sie sich zu einer sog. Wasserstoffsäure, der Cyanwasserstoffsäure, welche auch unter dem Namen Blausäure und dann zugleich in ihren höchst giftigen Eigenschaften bekannt ist. Die Bildung dieser Säure findet dann statt, wenn ein Cyanmetall mit einer Wasserstoffsäure oder mit Wasser und einer Sauerstoffsäure in Berührung kommt, wobei entweder der acide Bestandtheil der Wasserstoffsäure an das Metall und der Wasserstoff an das Cyan tritt oder durch Verwandtschaft des in dem Cyanmetall enthaltenen Metalles zum Sauerstoff das Wasser zersetzt, ein Oxyd und aus diesem durch die Sauerstoffsäure ein Sauerstoffsalz, anderseits aber aus dem Wasserstoff des Wassers und dem frei gewordenen Cyan die Cyanwasserstoffsäure gebildet wird. Zur Darstellung derselben kann man sich beider Wege bedienen, z. B. über Cyanquecksilber Chlorwasserstoffsäure leiten oder Cyankalium mit Schwefelsäurehydrat erhitzen, aber diese beiden Methoden sind mit einer so großen Gefahr verbunden, daß sie nur unter Berücksichtigung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln von geübten Experimentatoren ausgeführt werden dürfen und hier nur gewarnt werden kann. Denn diese

Eigenschaften.

Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdruck luftförmig, bei niedriger Temperatur aber flüssig ist, wirkt fast wie der Blitz tödtend und verursacht selbst einen raschen Tod, wenn sie mit wunden Stellen des thierischen Körpers in Berührung kommt; nur augenblickliche Anwendung von Chlor oder Ammoniak hat mitunter die Wirkung derselben aufgehoben; sie macht sich sogleich bemerkbar durch den eigenthümlichen, durchdringenden Geruch nach bitteren Mandeln und zeichnet sich besonders dadurch aus, daß sie im reinen Zustande nicht lange haltbar und gleichsam als ein Gift für sich selbst zu betrachten ist.

Vorkommen.

Die Cyanwasserstoffsäure findet sich auch in einer

eigenthümlichen Verbindung in verschiedenen Pflanzen, besonders in denen der Familie der Drupaceen angehörenden und namentlich in verschiedenen Theilen der Mandel-, Kirsch- und Pflaumenbäume und wird aus diesen durch Destillation mit Wasser in Verbindung mit einem flüchtigen Oele erhalten. Sie scheint in ihrer vegetabilischen Verbindung nicht so giftig zu wirken, wie die freie Säure, da wenigstens der Mensch eine Quantität bittere Mandeln ohne erhebliche Nachtheile genießen kann, deren Blausäure im abgeschiedenen Zustande ihn augenblicklich tödten würde. Die Blausäure wird in sehr verdünntem Zustand, gewöhnlich auf 100 Th. Wasser oder Weingeist 2 — 4 Th. wasserfreie Säure, als Heilmittel benutzt und als solches einerseits als ein höchst wirksames empfohlen, anderseits aber dagegen gewarnt und deßhalb von einem berühmten Arzt der Ausspruch gethan, „wenn man das Ende aller Leiden als einzig wahre Hülfe ansieht, so ist freilich die Blausäure sehr hülfreich." In der vegetabilischen Verbindung wird die Blausäure zur Darstellung mehrerer geistiger Getränke, wie des Kirschwassers, des Persicos, des Slivovitzers u. s. w. benutzt, worin sie ebenfalls selbst in größeren Mengen nicht nachtheilig zu wirken und selbst die berauschenden Wirkungen des Weingeistes zu mildern scheint, wie auch noch daraus hervorgeht, daß sich manche starke Trinker gegen den Rausch durch den öfter wiederholten Genuß bitterer Mandeln zu schützen wissen.

Anwendung.

Die Blausäure läßt sich sehr leicht nachweisen, wenn man die wasserhellen Flüssigkeiten, die zu diesem Zweck destillirt werden, wenn sie trüb sein sollten, fürerst mit etwas Kalilauge und dann mit einer Auflösung von Eisenoxyd vermischt, den gebildeten Niederschlag aber zur Entfernung des gefällten Eisenoxydes mit verdünnter Salzsäure behandelt; war in der Flüssigkeit Blausäure vorhanden, so hinterbleibt hierbei ein blauer Absatz von Berlinerblau.

Erkennung.

Die Blausäure sättigt die basischen Oxyde vollständig und bildet mit ihnen salzartige Körper, die jedoch nicht als blausaure oder cyanwasserstoffsaure Salze zu betrachten sind, da in ihnen nicht mehr der Sauerstoff der Basis und der Wasserstoff der Blausäure enthalten ist, welche

Verhalten gegen Basen.

beide sich zu Wasser vereinigt und ausgeschieden haben. Ein ganz gleiches Verhalten werden wir auch bei den übrigen Wasserstoffsäuren kennen lernen und auf dasselbe in den beiden nächsten Vorlesungen zurückkommen.

Dreizehnte und Vierzehnte Vorlesung.

Ueber die Salzzeuger.

Allgemeines.

Unter der Bezeichnung Salzzeuger oder Salzbilder, auch Halogene benannt, fassen wir eine Gruppe nicht metallischer einfacher Stoffe zusammen, welche fast durchgehends dem Sauerstoff analog mit den übrigen Elementen Verbindungen bilden können, die, wenn sie unmittelbar stattfinden, gewöhnlich mit Wärme- und Lichtentwicklung begleitet sind und eine große Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Sauerstoffes haben, Haloidsalze genannt werden und gleich den Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren wiederum zu salzartigen Körpern zusammentreten. Im engeren Sinne werden zu den Salzzeugern das Chlor, Brom und Jod gerechnet, welche sich nicht allein dadurch auszeichnen, daß sie unter einander in Beziehung auf ihre Sättigungscapacität und ihr spec. Gewicht in einem arithmetischen Verhältniß stehen *), und alle drei Aggregatzustände

---

*) Das Misch.-Gew. des Chlors ist = 35,463, das des Jodes = 126,845; das Produkt beider Zahlen durch 2 dividirt ist = 81,154, was sehr nahe mit dem Misch.-Gew. des Broms (= 80,0) zusammenfällt. Das Brom bildet also den mittleren Faktor dieser Gruppe in Beziehung auf die Sättigungscapacität der einzelnen Glieder, was auch der Fall in Beziehung auf die Verwandtschaft ist, denn es verdrängt das Jod aus diesen Verbindungen, wird aber aus den seinigen durch Chlor ausgetrieben. Das spec. Gew. des Chlorgases ist = 2,44, der des Joddampfes = 8,7; die mittlere Zahl = 5,57 drückt sehr nahe das spec. Gew. des Bromdampfes (= 5,393) aus; das flüssige Chlor hat ein spec. Gew. von 1,33, das feste Jod ein spec. Gew. von 4,947; das Produkt beider Zahlen durch 2 dividirt ist = 3,13, was sehr nahe mit dem spec. Gew. des Broms (= 2,966) zusammenfällt.

der irdischen Materie repräsentiren, sondern auch dadurch, daß sie, wie die beiden anderen ihnen zugerechneten Stoffe, das zusammengesetzte und bereits im Schlusse der vorigen Vorlesungen erörterte Cyan und das einfache Fluor, eine große Verwandtschaft zu dem Wasserstoff äußern und mit demselben eine Klasse von Verbindungen bilden, welche man wegen ihrer sauren Beschaffenheit und wegen ihrer Zusammensetzung Wasserstoffsäuren nennt, die sich aber von den Sauerstoffsäuren dadurch hinreichend unterscheiden, daß sie stets aus gleichen Mischungsgewichten Radikal und Wasserstoff bestehen und bei Berührung mit den das Wasser zersetzenden Metallen unter Abscheidung von Wasserstoff Haloidsalze und bei Berührung mit Metalloxyden Haloidsalze und Wasser bilden, welches letztere nicht zur Constitution der neuen Verbindung gehört, sondern abgeschieden oder als Krystallwasser aufgenommen wird. Die drei Salzzeuger im engeren Sinne, das Chlor, Brom und Jod, zeichnen sich ferner dadurch aus, daß sie sehr häufig, wie namentlich im Meerwasser und in vielen Salzsoolen, mit einander, aber stets im gebundenen Zustande, vorkommen. Der wichtigste der Salzzeuger ist das Chlor, indem es nicht nur für sich auf die mannichfaltigste Weise benutzt wird, sondern auch den Hauptbestandtheil des unentbehrlichen Kochsalzes ausmacht.

Wasserstoffsäuren.

Chlor.

Wenn man in einem Tassenkopf etwas Braunsteinpulver mit geruchloser Salzsäure übergießt und dann das Ganze an einen mäßig warmen Ort, z. B. auf einen Ofen, stellt, so wird man alsbald einen eigenthümlich stechenden, stickend wirkenden Geruch wahrnehmen; übergießt man das Braunsteinpulver in einem Kolben (oder in einer Retorte), welcher durch eine Gasleitungsröhre mit einer mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestürzten Flasche in Verbindung gesetzt werden kann, mit der 4- bis 6fachen Menge Salzsäure, erhitzt den Kolben durch die schwache Flamme einer Weingeistlampe und führt, sobald man an der Mündung der Gasleitungsröhre den oben angegebenen eigenthümlichen Geruch wahrnimmt, dieselbe in die Mündung der Flasche, so wird man durch das Wasser Luftblasen aufsteigen sehen, die nach

Darstellung.

und nach das Wasser verdrängen, diesem aber neben dem eigenthümlichen Geruch auch noch einen schrumpfenden und herben Geschmack mittheilen. Setzt man dann statt der ʃförmigen eine zweischenkelige Gasleitungsröhre in den Kork und bringt den äußeren Schenkel derselben in einen leeren Cylinder oder in eine Flasche von weißem Glas, so wird man bei fortgesetzter Erhitzung das Innere des Cylinders oder der Flasche von unten herauf sich mit einem gelbgrünen Dampf anfüllen sehen. Dieser Dampf oder diese Luftart ist ein einfacher Körper, welcher von seiner Farbe (χλωρὸς, gelbgrün) den Namen Chlor erhalten hat. In diesen Versuchen lernt man sogleich die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Chlors kennen, nemlich die Farbe, den Geruch und Geschmack und, da es in letzterem Versuch die atmosphärische Luft von unten herauf verdrängt, sein diese übertreffendes spec. Gewicht, was nahe $2\frac{1}{2}$ größer ist, als das der atmosphärischen Luft, so wie auch, da es dem Wasser Geruch und Geschmack mittheilt, seine Löslichkeit in diesem. Das Auftreten des Chlors bei der gegenseitigen Einwirkung von Braunstein und Salzsäure wird dadurch bedingt, daß letztere, welche eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff ist, durch den Sauerstoff des ersteren, welches Mangansuperoxyd ist, zersetzt wird, indem sich aus dem Wasserstoff und Sauerstoff Wasser bildet, das abgeschiedene Chlor aber zur Hälfte frei wird, zur Hälfte an das Mangan zu Manganchlorär tritt. Bildlich kann man sich diesen Proceß durch

Physikalische Eigenschaften.

Erklärung.

1 Misch.-Gew. oder 44 Th. Braunstein

1 M.-G. od. 28 Th. Mangan + 2 M.-G. od. 16 Th. Sauerstoff
frei = 2 M.-G. od. 63,5 Th. MnCl

1 M.-G. od. 35,5 Th. Chlor + 1 M.-G. od. 35,5 Chlor

2 M.-G. od. 71 Th. Chlor + 2 M.-G. od. 2 Th. Wasserstoff

2 M.-G. od. 73 Th. wasserfreie Salzsäure

= 2 M.-Gew. od. 18 Th. Wasser

darstellen. Es geht hierbei also die Hälfte des Chlors verloren, d. h. sie geht mit dem Mangan zu einer wenig nutzbaren Verbindung ein. Da auch zur Darstellung der Salzsäure ein besonderer Proceß erforderlich ist, so kann diese Methode der Darstellung des Chlors nur an wenigen Orten vortheilhaft sein. Man verbindet deßhalb im Großen, so wie auch im Kleinen gewöhnlich den Proceß der Salzsäurebildung mit dem ihrer Zersetzung und gewinnt dabei ein nutzbareres Nebenprodukt. Dieses geschieht, wenn Schwefelsäurehydrat auf ein Gemenge von Braunstein und Kochsalz in der

Darstellung aus Kochsalz mittels Schwefelsäure und Braunstein.

Wärme wirkt, wo dann durch das Wasser der Schwefelsäure aus dem Kochsalz (Na Cl) Salzsäure und Natron entsteht, während gleichzeitig ein anderer Theil der Schwefelsäure aus dem Mangansuperoxyd die Hälfte Sauerstoff abscheidet, welcher sogleich auf die Salzsäure wieder wirkt und unter Abscheidung von Chlor Wasser bildet. Man erhält einen Ueberblick von diesem Proceß und den hierzu nöthigen Gewichtsmengen der einzelnen Stoffe durch folgendes Bild:

1 Misch.-Gew. oder 59 Th. Kochsalz u. 1 Misch.-Gew. oder 44 Th. Braunstein (MnO_2)

$Na + Cl$, $O + MnO$

$O + H$ (Wasser)

SO_3 + Wasser

1 M.-G. Schwefelsäurehydrat + 1 M.-G. Schwefelsäurehydrat

(2 Misch.-Gew. oder 98 Th. Schwefelsäurehydrat.)

$Cl + H = ClH$

$ClH + O = Cl + HO$ (gasförmig)

$NaO + SO_3$ = 1 Misch.-G. oder 71,3 Th. schwefelsaures Natron

$MnO + SO_3$ = 1 Misch.-G. oder 76 Th. schwefelf. Manganoxydul.

Darstellung aus den Chloriden edler Metalle; So wie die Oxyde der edlen Metalle in der Hitze ihren Sauerstoff abgeben, so entlassen die entsprechenden Chlorverbindungen in der Hitze das Chlor, wie z. B. das Chlorplatin, das Chlorgold u. s. w.; da aber die Darstellung dieser Chloride nicht auf eine billige Weise bewerkstelligt werden kann, so gewährt dieses Verhalten keinen Vortheil für die Praxis. aus Kupferchlorid. Anders verhält es sich aber mit dem Kupferchlorid; dieses entläßt nemlich in der Hitze die Hälfte seines Chlors und verwandelt sich in Kupferchlorär, welches die Eigenschaft hat, in Berührung mit Salzsäure wieder in Kupferchlorid überzugehen. An solchen Orten, wo die Salzsäure als Nebenprodukt gewonnen wird und sich kaum verwerthen läßt, würde die Verwendung derselben zur Chlorbereitung durch Uebertragung auf Kupfer u. s. w. gewiß äußerst vortheilhaft sein, da man hierbei keine Nebenprodukte erhält, welche immer auf den Proceß des Chlors oder vielmehr der Chlorpräparate von störendem Einfluß sind, da jene nur in geringem Maße verwerthet werden können.

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der größten Menge mit Natrium verbunden im Kochsalz, welches als die Quelle desselben zu betrachten ist, da die sonst auch zu seiner Darstellung dienende Salzsäure meist aus diesem gewonnen wird. Da das Stein- und Meersalz weiter nichts als ein mehr oder weniger reines Kochsalz ist und dieses gegen 60 % Chlor enthält, so findet es sich auf unserer Erde in einer unberechenbaren Masse vor; auch findet es sich noch in geringer Menge mit einigen anderen Metallen verbunden, aber, wegen seiner großen Verwandtschaft zu anderen Körpern, niemals frei vor.

Wirkung auf den thierischen Organismus. Wir haben bereits den Geruch und Geschmack des Chlors kennen gelernt; in geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemischt, erregt es Trockenheit in der Nase, Husten und Beklemmung mit nachfolgendem Schnupfen, Kopfweh und gelindem Fieber; in größeren Mengen der Luft beigemischt oder für sich eingeathmet, wirkt es aber giftig, weßhalb man bei seiner Darstellung, wo die Mittheilung an die atmosphä-

rische Luft nicht zu vermeiden ist, diese immer auch mit Ammoniakgas vermischen muß, indem hierdurch das Chlor gebunden und unschädlich gemacht wird; auch das von Zeit zu Zeit stattfindende Einnehmen von auf Zucker getröpfeltem Weingeist oder der Genuß eines fett gestrichenen Butterbrodes mit einer Beigabe von Arac, Rum u. dergl. beugt den üblen Folgen des eingeathmeten Chlors vor; sind diese aber bereits eingetreten, so ist das sicherste und zugleich unschädlichste Gegenmittel das Einathmen heißer Wasserdämpfe (am besten aus dem Ausgußrohr einer wenig heißes Wasser enthaltenden Theekanne); auch mit Schwefelwasserstoffgas vermischte atmosphärische Luft hebt und beseitigt die üblen Folgen des eingeathmeten Chlorgases, kann aber, wenn die Menge des ersteren zu groß ist, andere üble Folgen veranlassen.

Eigenschaften.

Außer dem Geruch und Geschmack des Chlors kennen wir aus dem Obigen auch sein großes spec. Gewicht, weßhalb man es, wie die Kohlensäure, von einem Gefäß in das andere übergießen kann, ferner seine bei gewöhnlicher Temperatur luftförmige Beschaffenheit, welche es aber, wie das Cyangas (s. S. 274.), bei einem Druck von 4 Atmosphären verliert, und seine Löslichkeit in Wasser. Dieses nimmt unter gewöhnlichen Verhältnissen das Doppelte seines Volumens an Chlorgas auf, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche $\frac{1}{3}$ ihres Rauminhaltes kaltes Wasser gießt, diese gut verschließt und dann anhaltend schüttelt; öffnet man hierauf die Flasche unter Wasser, so wird mit einer großen Raschheit Wasser in dieselbe eindringen und sie fast anfüllen, was dadurch veranlaßt wird, daß beim Schütteln des Chlorgases im Wasser durch die Aufnahme des ersteren von diesem ein luftleerer oder luftverdünnter Raum entstand und beim Oeffnen der Flasche unter Wasser durch das Eindringen desselben wieder mit dem äußeren Luftdruck in das Gleichgewicht gesetzt wird. Man erhält auf diese Weise im Kleinen ein sehr gesättigtes Chlorwasser, verfährt aber im Großen auf eine der Bereitung des kohlensauren Wassers (s. S. 218.) ähnliche Weise. Man giebt in eine Retorte eine Quantität Braunsteinpulver

Verhalten gegen Wasser.

Chlorwasser.

und etwa sein gleiches Gewicht Salzsäure und vermischt beide innigst durch Umschwenken, verbindet dann die Retorte mittels einer Gasleitungsröhre mit einer kleinen zweihalsigen, zur Hälfte mit Wasser angefüllten Flasche und diese mittels zweischenkeliger Gasleitungsröhren mit mehreren größeren, beinahe mit Wasser angefüllten Flaschen, stellt die ganze Vorrichtung an einem dunklen, kühlen und luftigen Ort auf und erhitzt den Inhalt der Retorte mit einer Weingeistlampe; man erhält nach einiger Zeit in den größeren Flaschen ein gesättigtes reines, in der kleinen Flasche aber mit flüchtigen Theilen aus der Retorte verunreinigtes (weßhalb diese Flasche eigentlich auch nur zum Reinigen des Chlorgases dient) Chlorwasser; wird während dessen kein Chlorgas mehr entwickelt, so gießt man, wenn noch Braunstein in der Retorte enthalten ist, durch eine Trichterröhre eine neue Quantität Salzsäure nach. Unternimmt man die Sättigung des Wassers mit Chlorgas bei einer dem Gefrierpunkt nahe liegenden Temperatur, so wird eine größere Quantität Chlorgas aufgenommen und man erhält neben dem grüngelb gefärbten Chlorwasser eine blaßgelbe krystallinische Masse, welches eine Verbindung des Chlors mit Wasser ist und 28 % von ersterem enthält. Das Chlorwasser hat außer vielen anderen, weiter unten anzuführenden Eigenschaften auch die, in der Wärme das Chlorgas wieder zu entlassen, weßhalb man, um dem durch die Löslichkeit desselben in Wasser entstehenden Verlust vorzubeugen, bei der Darstellung des Chlorgases dieses über warmem Wasser auffammeln muß.

Chlorhydrat.

Chemisches Verhalten des Chlors:

Das Chlor kann an der Luft nicht entzündet werden, bringt aber in Berührung mit brennbaren Stoffen Verbrennungserscheinungen hervor und ist demnach, wie der Sauerstoff, ein zündender Körper und übertrifft diesen sogar hierin, indem sich viele Stoffe in dem Chlorgas ohne vorhergehende Erhitzung entzünden, wie man sich leicht durch nachstehende Versuche überzeugen kann. Ein Stück trockner Phosphor oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder in Sauerstoffgas nur langsam und ohne merkliche Wärmeentwicklung; bringt man aber denselben auf einen eisernen,

gegen einfache Stoffe.

an einem Drath befestigten Löffel in ein mit Chlorgas gefülltes Glas, so entzündet er sich augenblicklich und verbrennt mit einer blaßgrünlichen Lichterscheinung. Antimon verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft oder in Sauerstoffgas und erst beim starken Glühen verbrennt es unter Lichtentwicklung zu Antimonoxyd; bringt man es aber mit Chlorgas in Berührung, z. B. läßt man dasselbe durch einen mit einem Glasstab verschlossenen Trichter durch Heben des Stabes in ein mit Chlor gefülltes Glas fallen, so entzündet sich jedes kleinstes Theilchen desselben und verursacht einen schönen Feuerregen; auf dieselbe Weise und mit derselben Erscheinung kann man auch die Entzündung des gepulverten Arsens (wobei man sich mit aller Vorsicht gegen die dabei auftretenden Dämpfe zu schützen hat, indem diese äußerst giftiger Natur sind), Wismuthes, Zinkes und mehrerer anderer Metalle, welche sich in Sauerstoffgas erst bei erhöhter Temperatur entzünden, in Chlorgas bewerkstelligen. Wegen dieser ungemein großen Verwandtschaft zu den Metallen, die selbst auch bei den edelsten sich zeigt und deßhalb das Chlor als ein allgemeines Lösungsmittel benutzt wird, muß man die Entwicklung des Chlors nur an solchen Orten vornehmen, wo sich keine werthvollen metallenen Gegenstände befinden. Die Verbindungen, welche das Chlor mit den einfachen Stoffen bildet, entsprechen fast alle den Oxyden desselben Stoffes, so daß man annehmen kann und muß, die Verbindung eines Stoffes mit Sauerstoff oder Chlor findet stets in denselben Aequivalenten statt, und bildet der Sauerstoff mit einem Körper mehrere Oxyde, so geht dieser auch mit dem Chlor mehrere den Oxyden entsprechende Verbindungen ein. So haben wir ein Kaliumoxyd und ein Kaliumchlorid, ein Eisenoxydul (FeO) und ein Eisenchlorür ($FeCl$), aber auch ein Eisenoxyd (Fe_2O_3) und ein Eisenchlorid (Fe_2Cl_3), ein Platinoxydul und ein Platinoxyd (PtO und PtO_2), aber auch ein Platinchlorür und ein Platinchlorid ($PtCl$ und $PtCl_2$), ein Chromoxyd und eine Chromsäure (Cr_2O_3 und CrO_3), aber auch zwei entsprechende Chlorverbindungen (Cr_2Cl_3 und $CrCl_3$) u. s. w. Die Verbindungen des Chlors, wenigstens die mit den Metallen, welche im Allgemeinen Chlorme-

Chlorverbindungen.

talle, im Besonderen Chlorüre, Chloride, Superchloräre u. s. w. genannt werden, unterscheiden sich aber von den Oxyden dadurch, daß sie mit wenigen Ausnahmen flüchtig und in Wasser löslich sind.

Verhalten gegen zusammengesetzte Körper.

Vermöge der großen Verwandtschaft des Chlors zu den brennbaren Körpern zersetzt dasselbe unter günstigen Umständen alle zusammengesetzten Körper und verursacht entweder die Abscheidung des zündenden Bestandtheils oder eine gleichzeitige Bildung einer anderen Verbindung oder die eines Zersetzungsproduktes. Selbst die Oxyde derjenigen Metalle, welche sich durch ihre große Verwandtschaft zum Sauerstoff auszeichnen, widerstehen nicht der Einwirkung des Chlors; bringt man z. B. eine Quantität gebrannten Kalk (Calciumoxyd) in eine Kugelröhre, verbindet diese einerseits mit einem Apparat, in welchem Chlorgas entwickelt und dieses durch Chlorcalcium ausgetrocknet wird, anderseits mit einer Vorrichtung zum Aufsammeln von Gasarten, in welcher das zum Aufsammeln dienende Gefäß mit alkalischem Wasser, d. h. mit verdünnter Kalilauge gefüllt und gesperrt ist, leitet dann die Entwicklung des Chlorgases ein, erhitzt den Kugelinhalt, sobald an der Mündung der Gasleitungsröhre der Geruch des Chlors wahrnehmbar ist, mit der Flamme einer Weingeistlampe und läßt dann die auftretende Luftart unter die Röhre treten, so wird man hierbei in dieser reines Sauerstoffgas, welches sich leicht durch seine zündende Eigenschaft gegen einen glimmenden Holzspan zu erkennen giebt, und nach Beendigung des Processes in der Kugel eine halb geschmolzene Masse erhalten, welche sich eben dadurch und durch seine große Löslichkeit in Wasser von dem Kalk unterscheidet und eine Verbindung des Kalkmetalles mit Chlor ist. Das Chlor treibt also hierbei aus dem Kalk den Sauerstoff aus und tritt an dessen Stelle in Verbindung. Was das Chlor unter Mitwirkung einer hohen Temperatur auf den Kalk vermag, führt es schon unter Mitwirkung des Lichtes auf Wasser aus; sättigt man Wasser mit Chlor, so kann man dasselbe mit einer Silberlösung vermischen, ohne daß eine Veränderung hierdurch hervorgebracht wird; stellt man aber das Chlor-

wasser einige Zeit an das Sonnenlicht, so wird man die Entwicklung einzelner Luftblasen wahrnehmen und dann mit Silberlösung einen weißen käsigen, am Licht schnell dunkel werdenden Niederschlag erhalten. Das Chlor bemächtigt sich nemlich am Licht der brennbaren Grundlage des Wassers, des Wasserstoffes, unter Abscheidung eines Aequivalentes Sauerstoffes und verwandelt sich in Chlorwasserstoff, welcher in Berührung mit einer Silberoxydlösung in unlösliches Chlorsilber und in Wasser zersetzt wird. Wegen dieses Verhaltens des Chlors gegen Wasser am Licht muß die Darstellung und Aufbewahrung des Chlorwassers im Dunkeln stattfinden.

Verhalten gegen organische Körper:

Die große Verwandtschaft des Chlors zu den brennbaren Körpern, namentlich zum Wasserstoff, macht dasselbe zu einem der nutzbarsten Körper, indem dasselbe alle Farbstoffe, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, in der Weise zersetzt, daß es aus diesen den Wasserstoff anzieht, wodurch natürlich die ursprüngliche Verbindung zerfallen muß und meist in einen farblosen Körper übergeht. Bringt man in Chlorwasser ein Stück Lakmuspapier oder eine rothe Rose, so verlieren beide, ersteres schnell, letzteres langsam, die Farbe und diese kann man weder durch Alkalien, noch durch Säuren wieder herstellen, wonach also der die Farbe bedingende Stoff vollkommen zersetzt sein muß.

als entfärbendes Mittel.

Auf dieser Eigenschaft des Chlors beruht seine Anwendung zum Bleichen der leinenen und baumwollenen Zeuge, des Papiers und vieler anderer Gegenstände, was in wenigen Stunden ausgeführt werden kann, während hierzu bei der gewöhnlichen Bleiche Wochen und Monate erforderlich sind; deßhalb wird auch die Chlorbleiche die Fix- oder Schnellbleiche zum Unterschied von der Licht- oder Rasenbleiche genannt. Man wandte hierbei früherhin das Chlorwasser an, wie man es durch Entwicklung des Chlors aus bleiernen Retorten und Einleiten in große, mit Wasser gefüllte Fässer erhielt; da aber das Chlorwasser durch die Exhalation von Chlor für die Arbeiter zu belästigend ist, so wird jetzt fast durchgehends eine sehr leicht zersetzbare Verbindung desselben zum Bleichen

benutzt und hierbei nicht allein die Thätigkeit des Chlors, sondern auch die des Sauerstoffes in Anspruch genommen.

Prüfung des Chlorwassers.

Um die Stärke des Chlorwassers zu prüfen, bediente man sich früher gewöhnlich der schwefelsauren Indiglösung, indem man aus der Menge derselben, welche in einer bestimmten Menge Chlorwasser entfärbt wurde, den Chlorgehalt desselben ermittelte und hierbei ziemlich richtige Resultate erhielt. Am genauesten läßt sich aber die Menge des Chlors in einer bestimmten Menge Chlorwasser ermitteln, wenn man dieses mit einer abgewogenen Quantität Quecksilber so lange schüttelt, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist; es bildet sich hierbei eine unlösliche Verbindung des Quecksilbers mit Chlor, welche mit überschüssigem Quecksilber vermischt ist und aus der stattgefundenen Gewichtszunahme des Ganzen die Menge des im Wasser gelöst gewesenen Chlors angiebt. Ein gehörig gesättigtes Chlorwasser muß in einem Pfunde gegen 48 Gran Chlor enthalten.

Chlor als desinficirendes Mittel.

Durch seine große Verwandtschaft zum Wasserstoff wirkt das Chlor auch auf riechende organische Stoffe zerstörend und macht dieselben geruchlos; bringt man irgend einen stinkenden Körper, z. B. ein faules Ei oder Mistjauche, mit einer hinreichenden Menge Chlorwasser in Berührung, so wird fast augenblicklich der Geruch vernichtet, und ist dieser bereits der Luft mitgetheilt, so ist eine kleine Quantität Chlorgas hinreichend, denselben aus eingeschlossenen Räumen zu entfernen. Auch diejenigen, ihrer Natur nach noch unbekannten Stoffe, welche sich bei verschiedenen Krankheiten der Luft mittheilen und an anderen Individuen Krankheiten hervorrufen, die sog. Contagien und Miasmen, werden durch das Chlor vollkommen zerstört und dadurch gefahrlos gemacht. Man benutzt deßhalb zur Desinfektion der Zimmerräume oder der mit dem Krankheitsstoff behafteten Kleider und anderer Gegenstände Chlorräucherungen, indem man ein Gemische von Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz in das Zimmer bringt und sich überläßt (wobei sich schon in gewöhnlicher Temperatur die zur Zerstörung der Krankheitsstoffe nöthige

Menge Chlor entwickelt, ohne die im Zimmer befindlichen Personen sonderlich zu belästigen) oder über das erwärmte Gemische die zu desinficirenden Gegenstände aufhängt. Diese lassen sich auch, wenn sie farblos sind oder die Zerstörung der Farbe nicht nachtheilig ist, durch Waschen mit Chlorwasser vollkommen desinficiren. Die Räucherungen mit Chlorgas oder das Waschen, Pinseln u. s. w. mit Chlorwasser lassen sich überhaupt da mit großem Vortheil anwenden, wo Gegenstände in Fäulniß übergehen, wie z. B. in Fleischhallen, anatomischen Sälen u. s. w. zur Sommerszeit, zur Reinigung dumpfiger Fässer, modriger Keller, der Kloaken u. s. w. Wir haben also an dem Chlor dieselben Eigenschaften wie an der Kohle, aber mit dem Unterschiede, daß diese nur mechanisch wirkt, d. h. die riechenden und farbigen Stoffe in ihre Poren verschluckt, ohne sie zu vernichten, während das Chlor dieselben vollständig zerstört.

Chlor und Sauerstoff.

Das Chlor kann sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden, aber nur mittelbar und unter Gegenwart starker Basen, und die entstehenden Verbindungen, welche sämmtlich saurer Natur sind, haben so wenig Beständigkeit, daß sie beim Freiwerden in ihre Elemente zerfallen. Nur zwei dieser Oxyde des Chlors sind, und zwar auch nur in Verbindung mit basischen Oxyden, von Interesse. Bringt man ein stark gesättigtes Chlorwasser mit Quecksilberoxyd in Berührung, so wird ein Theil des letzteren zersetzt, indem es einen Theil seines Sauerstoffes an das Chlor abgiebt und dagegen einen anderen Theil von diesem zu Quecksilberchlorid aufnimmt, welches sich mit dem unzersetzten Quecksilberoxyd zu einer Doppelverbindung vereinigt; nimmt man an, daß 2 Misch.-Gew. Chlor auf 4 Misch.-Gew. Quecksilberoxyd wirken, so erhält man nachstehendes Bild des dabei thätigen Processes:

Unterchlorige Säure.

2 Misch.-Gew. oder 71 Th. Chlor

1 Misch.-Gew. Chlor + 1 Misch.-Gew. Chlor

ClO — HyCl — HyCl, 3 HyO

O + Hy

1 Misch.-G. Quecksilberoxyd + 3 Misch.-G. Quecksilberoxyd

4 Misch.-Gew. oder 432 Th. Quecksilberoxyd;

es treten also hier gleiche Misch.-Gew. oder 35,5 Th. Chlor und 8 Th. Sauerstoff zusammen zu einer Verbindung, welche unterchlorige Säure genannt wird und in dem vorhandenen Wasser gelöst bleibt. Destillirt man von dem mit Quecksilberoxyd behandelten Chlorwasser ohngefähr $\frac{1}{6}$ ab, so geht mit dem Wasser die ganze Menge der gebildeten unterchlorigen Säure über und man erhält eine Flüssigkeit, welche in hohem Grade die Farbe zerstörend und bleichend wirkt; vergleicht man die Bleichkraft des ganzen Destillates mit einer Menge Chlorwasser, die gleich ist der des mit Quecksilberoxyd behandelten, durch langsames Eintröpfeln von Indigauflösung, so wird man das merkwürdige Resultat erhalten, daß das Destillat, obgleich es nur die Hälfte Chlor enthält, eben so viel von der Indiglösung entfärbt, als das Chlorwasser. Die Ursache dieser Erscheinung ist der Sauerstoff der unterchlorigen Säure, welcher sich bei der Berührung mit den brennbaren Körpern im Moment seines Freiwerdens ebenfalls auf diese wirft und oxydirt, wonach also die Entfärbung durch unterchlorige Säure ein Chlorwasserstoff- und Wasserbildungsproceß (oder auch eine höhere Oxydation des Kohlenstoffes) ist und 1 Misch.-Gew. oder 8 Th. Sauerstoff eben so viel Wasserstoff aufnimmt, als 1 Misch.-Gew. oder 35,4 Th. Chlor und demnach 1 Misch.-Gew. oder 43,8 Th. unterchlorige Säure eben so viel bewirkt, wie 2 Misch.-Gew. oder 71 Th. Chlor.

Bleichende Kraft derselben.

Abscheidung.

Bringt man einen besonderen Theil des mit Quecksilberoxyd behandelten und dann abdestillirten Chlorwassers (oder viel-

mehr nur unterchlorigsaures Wasser darstellend) mit einem Ueberschuß von trocknem salpetersaurem Kalk zusammen, so wird von diesem das Wasser angezogen und die unterchlorige Säure in Form eines dunkelgelben Gases abgeschieden, welches sich aber schon in gelinder Wärme unter heftiger Explosion zersetzt und auf viele brennbare Körper, z. B. auf Phosphor, Schwefel u. m. a. schon bei gewöhnlicher Temperatur zündend wirkt, wobei sich einerseits ein Oxyd, anderseits das entsprechende Chlorid bildet. Da 1 Misch.-Gew. unterchlorige Säure eben so viel Wirkung hat, wie 2 Misch.-G. Chlor, nemlich das bei ihrer Bildung in eine andere Verbindung übergehende Chlor durch den Sauerstoff ersetzt wird, die unterchlorige Säure in ihren Verbindungen mit Basen eine größere Beständigkeit hat und in einen engeren Raum gebracht, deßhalb auch leichter transportabel gemacht werden kann, die unterchlorigsauren Salze aber durch andere Säuren und selbst durch Kohlensäure zersetzt und dadurch wieder bleichend gemacht werden, so stellt man jetzt mehrere derselben, namentlich den unterchlorigsauren Kalk, fabrikmäßig dar, um sie unter dem Namen Bleichsalze in den Handel zu bringen und wie das Chlor zu benutzen. Leitet man in eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron so lange einen Strom von Chlorgas, bis die Flüssigkeit das rothe Lakmuspapier nicht mehr blau färbt, sondern bleicht, so hat man in dem Wasser drei neue Verbindungen, nemlich saures kohlensaures Kali oder Natron, entstanden durch die Zersetzung der Hälfte des kohlensauren Alkalis, indem sich die abgeschiedene Kohlensäure mit der unzersetzten Hälfte verbindet, ferner unterchlorigsaures Kali oder Natron, gebildet aus der Hälfte des eingeleiteten Chlors und der Hälfte des entkohlensäuerten Alkalis mit gleichzeitiger Zersetzung der anderen Hälfte des entkohlensäuerten Alkalis (durch Sauerstoffentziehung unterchlorige Säure entstehend), und endlich Chlorkalium oder Chlornatrium durch Verbindung des entsauerstofften Alkalis mit der anderen Hälfte des eingeleiteten Chlors entstanden. Nimmt man hierbei auf 4 Misch.-Gew. kohlensaures Kali 2 Misch. Gew. Chlor an, so kann man sich diese Processe durch nachstehendes Bild versinnlichen:

Eigenschaften.

Unterchlorigsaure Salze.

Unterchlorigsaures Kali und Natron.

4 Misch.-Gew. oder 276 Th. kohlensaures Kali

4 Misch.-Gew. Kali + 4 Misch.-Gew. Kohlensäure

2 M.-G. Kali + 2 M.-G. Kali $= 2(KO, 2\,CO_2)$

1 M.-G. Kali + 1 M.-G. Kali

K + O ClO $\}$ = KO, ClO

= KCl 1 Misch.-Gew. Chlor + 1 Misch.-Gew. Chlor

2 Misch.-Gew. oder 71 Th. Chlor.

Die Flüssigkeit, die man auf die angegebene Weise erhält, wird auch nach ihrem Entdecker Javell'sche Lauge genannt und wie das Chlorwasser zum Bleichen verwendet, indem die in ihr gebundene Säure entweder langsam durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure oder rasch durch Zusatz einer anderen verdünnten Säure abgeschieden und zur Einwirkung auf die zu bleichenden Gegenstände thätig

gemacht wird. Jetzt wird sie aber nur noch in einzelnen Fällen benutzt, und durch das Kalksalz ersetzt, welches sich weit wohlfeiler und reiner darstellen läßt. Läßt man durch Kalkmilch (auf 1 Th. Kalk 4 Th. Wasser) auf dieselbe Weise wie zuvor einen Strom von Chlorgas gehen, so wird man wahrnehmen, daß der aufgeschlemmte Kalk nach und nach und bis auf einen geringen Rückstand sich auflöst; man hat dann in der Lösung unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium, welche dadurch entstanden, daß das Chlor auf die Hälfte des Kalkes in der Weise zersetzend gewirkt hat, daß es sich einerseits mit dem darin enthaltenen Metall zu Chlorcalcium, anderseits aber mit dem abgeschiedenen Sauerstoff zu unterchloriger Säure und diese mit dem unzersetzten Kalk zu unterchlorigsaurem Kalk verbunden hat; es wirken hierbei gleiche Mischungsgewichte Kalk und Chlor auf einander und man kann sich den Proceß durch nachstehendes Schema versinnlichen:

Unterchlorigsaurer Kalk.

2 Misch.-Gew. oder 56 Th. Kalk

1 Misch.-Gew. Kalk + 1 Misch.-Gew. Kalk

Ca + O

Ca Cl

ClO=CaO, ClO.

1 Misch.-Gew. Chlor + 1 Misch.-Gew. Chlor

2 Misch.-Gew. oder 71 Th. Chlor;

er ist demnach viel einfacher als der bei der Zersetzung der kohlensauren Alkalien durch Chlor, und in der Flüssigkeit ist im Verhältniß zu der Javell'schen Lauge eine weit größere Menge wirksames Chlor (und Sauerstoff) enthalten. Aber auch in dieser Form ist die Verbindung nicht für den Handel geeignet, so zweckmäßig sie für den Gebrauch ist. Die trockne Verbindung, welche unter dem Namen Chlorkalk oder Bleichkalk bekannt und ein bedeutender Han-

delsartikel ist, wird im Großen auf die Weise dargestellt, daß man Kalkhydrat auf Horden gleichmäßig ausbreitet, diese in gut verschließbaren Kammern oder großen hölzernen Behältern in Zwischenräume aufstellt und in diese Chlorgas leitet; dieses wird in großen bleiernen Retorten aus einem Gemische von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure oder aus Braunstein und Salzsäure entwickelt, dann fürerst durch Wasser geführt, um an dieses die übergerissenen Chlormangan- und sauren Dämpfe abzugeben, und dann durch bleierne Röhren in die Kammer geleitet, wo es von unten herauf den ausgebreiteten Kalk in ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und freiem Kalk verwandelt, durch welchen letzteren das Präparat haltbar und in pulveriger Form erhalten wird. Der Chlorkalk riecht nur schwach nach unterchloriger Säure, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, durch welche die unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt und durch den Einfluß des Lichtes oder organischer Körper zersetzt wird, löst sich nur zum Theil in Wasser, wo er dann dieselbe Flüssigkeit giebt, die man beim Einleiten von Chlorgas in Kalkmilch erhält, und wird beim Erwärmen zersetzt. Er wird vorzugsweise zur Bleicherei benutzt, zu welchem Zweck er fürerst mit dem doppelten Gewicht Wasser angerührt und nach 24 Stunden mit der hinreichenden Menge Wasser vermischt wird; in diese Flüssigkeit wird das zu bleichende Zeug, nachdem es zuvor gebäucht, d. h. mit schwacher Kalilauge gekocht und wieder ausgespült worden ist, gebracht und davon vollkommen bedeckt, 24 bis 30 Stunden hindurch damit in Berührung gelassen, dann herausgenommen, mit Wasser gespült, nochmals gebäucht und in ein frisches Chlorkalkbad gebracht, worin es 18 bis 20 Stunden liegen bleibt, hierauf abgespült und endlich zur Entfernung des aufsitzenden Kalkes in das Sauerbad (eine sehr mit Wasser verdünnte Säure, welche mit Kalk ein lösliches Salz bildet, also Essig- oder Salzsäure) gebracht, dann aber nochmals mit Wasser gespült und zuletzt getrocknet. Vermischt man das Chlorkalkbad mit einer verdünnten Säure, so wirkt es wegen der frei gewordenen unterchlorigen Säure um so rascher bleichend,

Eigenschaften.

Anwendung zum Bleichen;

der Erfolg ist jedoch nicht so gleichmäßig, wie in einem reinen Chlorkalkbad. Der Chlorkalk ist bei Räucherung zur Vernichtung übel riechender Gasarten und der Luft mitgetheilter Krankheitsstoffe dem Chlor gebenden Gemisch von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure oder von Braunstein und Salzsäure vorzuziehen, weil man das Freiwerden des Chlors aus jenem mehr regeln kann, als aus diesem; will man nur äußerst langsam und für den thierischen Organismus ohne allen Nachtheil Chlor wirken lassen, so stellt man den Chlorkalk in offenen Gefäßen an mehreren Orten auf, wo er dann durch die Kohlensäure der Luft langsam zersetzt wird; will man etwas schneller, aber noch immer nicht für die Lungen bemerkbar, Chlor in einem Zimmerraum entwickeln, so vermischt man den Chlorkalk mit trocknem saurem schwefelsaurem Kali, wie z. B. ein Gemisch von 3 Loth Chlorkalk und 4 Loth saurem schwefelsaurem Kali 4 bis 5 Tage lang Chlor aushaucht; will man noch schneller das Chlor wirksam machen, so rührt man das Gemisch von Chlorkalk und saurem schwefelsaurem Kali mit Wasser an, und soll endlich das Chlor rasch hervortreten, so übergießt man den Chlorkalk mit einer mehr oder weniger verdünnten Säure. Sonst kann die Chlorkalklösung wie das Chlorwasser und mit größerem Vortheil zum Waschen verschiedener Gegenstände gebraucht werden, die durch Moder, Krankheitsstoffe u. s. w. unbrauchbar geworden sind. — Der unterchlorigsaure Kalk kommt häufig im Handel verdorben, schlecht bereitet oder verfälscht vor; da nur die unterchlorige Säure darin das Wirksame ist, so hat man bei Prüfungen die Menge dieser und hierdurch den Werth des Präparates zu ermitteln; das hierbei gewöhnlich befolgte Verfahren besteht darin, daß man zu einer bestimmten Menge Chlorkalk in Wasser angerührt in kleinen Portionen schwefelsaure Indiglösung von einem bestimmten Gehalt setzt, bis diese nicht mehr entfärbt wird; je mehr von dieser genommen werden kann, um so besser ist der Chlorkalk. Da die unterchlorige Säure die Eigenschaft hat, schwefelige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, schwefelige Säure aber nicht, wohl aber die Schwefelsäure auf Schwefelbaryum wirkt, dieses aber nicht durch

zu Räucherungen.

Prüfung.

schwefelige Säure zersetzt wird, so kann eine mit schwefeliger Säure gesättigte Lösung des Schwefelbaryums als das beste Prüfungsmittel für die Güte des Chlorkalks benutzt werden, indem dieser die schwefelige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, welche auf Schwefelbaryum und Wasser so wirkt, daß sich einerseits Schwefelwasserstoff, anderseits aber Baryumoxyd bildet, welches sich mit der Schwefelsäure zu einem unlöslichen Salz verbindet, das nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen wird; 116,6 Th, oder 1 Misch.-Gew. schwefelsaures Baryumoxyd entsprechen 35,5 Th. (oder 1 M.-G.) Chlor, 43,5 Th. (oder 1 M.-G.) unterchloriger Säure und 71,5 Th. reinem unterchlorigsaurem Kalk.

Chlorsäure.

Erhitzt man eine Auflösung von Chlorkalk in Wasser längere Zeit bis zum Sieden, so erhält man eine Flüssigkeit, die, wenn selbst das Sieden bei Abschluß der Luft geschah, ihre Eigenschaften verloren hat und, ohne etwas aufgenommen oder abgegeben zu haben, das Chlor und den Sauerstoff in einer ganz anderen Verbindungsweise enthält; es wird nemlich $\frac{2}{3}$ des in der unterchlorigen Säure enthaltenen Chlors von $\frac{2}{3}$ des in dem Kalk enthaltenen Metalles gebunden und der dadurch abgeschiedene Sauerstoff wirft sich auf das letzte $\frac{1}{3}$ Chlor, damit eine besondere Säure, die **Chlorsäure** bildend, welche sich sogleich mit dem unzersetzten Kalk verbindet. Denkt man sich 3 Misch.-Gew. reinen unterchlorigsauren Kalk dieser Umwandlung unterworfen, so kann man sich den Vorgang durch nachstehendes Schema versinnlichen:

3 Misch.-Gew. oder 214½ Th. unterchlorigsaurer Kalk

3 M.-G. Kalk + 3 M.-G. unterchlorige Säure

2 M.-G. Kalk + 1 M.-G. Kalk 3 M.-G. Chlor + 3 M.-G. Sauerst.

$2\,Ca + 2\,O$ $2\,Cl + Cl$

$= 2\,CaCl$ $= ClO_5 + CaO$;

es sind also hier 5 Misch.-Gew. oder 40 Th. Sauerstoff mit 1 Misch.-Gew. oder 35,5 Th. Chlor zu 1 Misch.-Gew. oder 75,5 Th. Chlorsäure und diese mit 1 Misch.-Gew. oder 28 Th. Kalk zu 1 Misch.-Gew. chlorsaurem Kalk zusammengetreten. Vermischt man dessen wässerige Lösung mit einem Aequivalent wässeriger Schwefelsäure, so erhält man einen Absatz von schwefelsaurem Kalk und in dem Wasser die Chlorsäure, welche man durch vorsichtiges Verdunsten von einem großen Theil des Wassers befreien kann; die zurückbleibende Säure ist flüssig und hat einen stark sauren Geschmack und stechenden Geruch; erhitzt man dieselbe über 40°, so zersetzt sie sich und zwar unter heftigen Explosionen, weßhalb man nur mit einer sehr kleinen Menge diesen Versuch anstellen darf. Bringt man ein Stück Lakmuspapier hinein, so wird man im ersten Augenblick eine Röthung, dann aber sogleich eine Bleichung wahrnehmen, indem die Säure durch die organische Substanz zersetzt wird und Chlor und Sauerstoff auf den Farbstoff wirken; unter gewissen Bedingungen findet die Zersetzung der Säure so rasch statt, daß ein hineingetauchtes Papier entzündet wird. Durch die Verbindung mit den basischen Oxyden kann man zwar die Säure beständiger machen, aber sie bleibt doch immer im Ganzen leicht zersetzbar, so daß die Salze in Berührung mit brennbaren Körpern bei der Erwärmung oder sogar durch einen plötzlichen Druck, durch Berührung mit Schwefelsäure u. s. w. oft unter den heftigsten Explosionen zersetzt werden und deßhalb mit ihnen sehr vorsichtig verfahren werden muß. Diese leichte Zersetzbarkeit der chlorsauren Salze hat man benutzt, um verschiedene Zündgemische darzustellen, wozu man fast allein das chlorsaure Kali verwendet, welches zu diesem Zweck auch fabrikmäßig dargestellt wird, indem man, wie oben angegeben, den unterchlorigsauren Kalk in chlorsauren verwandelt und aus diesem auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft durch Chlorkalium oder kohlensaures Kali das chlorsaure Kali und als Nebenprodukt Chlorcalcium oder kohlensauren Kalk erhält; durch die Leichtlöslichkeit des Chlorcalciums oder durch die Unlöslichkeit des kohlensauren Kalkes in Was-

Abscheidung.

Eigenschaften.

Chlorsaure Salze.

Chlorsaures Kali.

ser läßt sich das chlorsaure Kali auf dem Wege der Krystallisation leicht reinigen. Man kann aber auch das chlorsaure Kali unmittelbar und schnell darstellen, wenn man in eine concentrirte Auflösung von Aetzkali in Wasser so lange Chlorgas durch eine weite Glasröhre einleitet, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, sondern entweicht; hierbei wird man die Abscheidung eines weißen, körnig krystallinischen Körpers bemerken, welcher das chlorsaure Kali darstellt und dadurch gebildet worden ist, daß das einströmende Chlor $\frac{5}{6}$ des vorhandenen Kalis so zersetzt, daß es sich mit dessen Metall zu Chlorkalium, der abgeschiedene Sauerstoff aber mit $\frac{1}{6}$ des eingeleiteten Chlors zu Chlorsäure und diese mit dem unzersetzten Kali zu chlorsaurem Kali verbindet. Nimmt man je 6 Misch.-Gew. beider auf einander wirkenden Körper an, so kann man sich den Proceß durch nachstehendes Schema versinnlichen:

6 Misch.-Gew. oder 282 Th. Kali

1 M.-G. Kali (KO) + 5 M.-G. Kali

$= KO, ClO_5$ — $= ClO_5$ — $5\ O + 5\ K$ $= 5 KCl$

1 M.-G. Chlor (Cl) + 5 M.-G. Chlor

6 Misch.-Gew. oder 213 Th. Chlor.

Man ersieht hieraus, daß bei diesem Processe eine große Menge Kali und Chlor zu einer anderen, wenig nutzbaren Verbindung zusammentreten, das Verfahren also gar nicht vortheilhaft ist und das zuerst angegebene ihm weit vorzuziehen ist. Gießt man die Flüssigkeit von dem gebildeten chlorsauren Kali ab und löst dieses, nachdem es noch mit etwas Wasser abgespült worden ist, in der doppelten Menge kochenden Wassers, so erhält man eine wasserhelle Flüssigkeit und aus derselben beim langsamen Erkalten eine große Menge weißer glänzender Krystallblättchen, indem das Wasser bei mittlerer Temperatur nur $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes an chlorsaurem Kali zurückhalten kann, wodurch es möglich wird, das Salz von anderen Beimengungen zu scheiden.

Eigenschaften.

Reibt man diese Krystalle im trocknen Zustande stark in einem Mörser, so wird man ein Leuchten und Funkensprühen wahrnehmen, und setzt man zugleich brennbare Körper, z. B. etwas Schwefel zu, so erhält man mit Explosionen verbundene Verbrennungserscheinungen; da jene sehr gefahrvoll sind, so darf man diesen Versuch nur mit einigen Blättchen des Salzes und etwa einer Messerspitze voll Schwefelblumen in einem weiten Mörser ausgebreitet vornehmen, damit auch von diesem Gemenge nur einzelne Theile beim Reiben entzündet werden, die ohngefähr mit der Heftigkeit eines Peitschenknalls verpuffen. Das chlorsaure Kali wirkt hierbei vermöge seines Sauerstoffgehaltes oxydirend und dem salpetersauren Kali analog, jedoch kräftiger, weßhalb es in vielen Fällen statt desselben verwendet wird, wie z. B. die Weißfeuermassen mit chlorsaurem Kali weit schneller und lebhafter verbrennen, als die mit Salpeter. Es wurde auch zur Zeit der Revolutionskriege von den Franzosen, die im Kampfe für Freiheit dem ganzen übrigen Europa zu Lande und Wasser entgegenstanden und keine Zufuhren von Salpeter von Außen erhalten konnten, statt dessen zur Schießpulverbereitung benutzt, was aber bald wieder wegen der ungemeinen leichten Entzündlichkeit des Gemisches bei seiner Verfertigung oder bei dem Transport und der furchtbaren Explosionen, welche mit jener Zersetzung verbunden sind, aufgegeben werden mußte. Auch zur Entzündung des Schießpulvers selbst wurde früher das chlorsaure Kali, mit Schwefel und Kohle vermengt, zur Füllung der Zündhütchen benutzt, jedoch bald und zum Vortheil durch Knallquecksilber verdrängt. Das chlorsaure Kali ist ferner der wirkende Bestandtheil der Zündmasse für den Schwefel an den Zünd- und Frictionshölzern; für erstere kann man 30 Th. chlorsaures Kali und 10 Th. Schwefelblumen mit der zur Färbung nöthigen Menge Zinnober oder Berlinerblau, für letztere 12 Th. chlorsaures Kali und 13 Th. Schwefelantimon mit Traganth oder Gummischleim zu einem dicken Brei vermischen und damit durch Eintauchen den Kopf der Schwefelhölzer überziehen; erstere entzünden sich in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, welche zu diesem Zweck ge-

Anwendung.

wöhnlich in Asbest gegossen wird, letztere beim Reiben an rauhen trocknen Gegenständen, z. B. an einer Feile oder an einem Papier mit aufgeleimtem Bimsteinpulver u. s. w. In der neueren Zeit wird auch der Zündmasse für die Frictionshölzer Phosphor zugesetzt und dadurch die Entzündlichkeit vermehrt, die Oxydation des Phosphors in der Zündmasse an der Luft aber durch einen feinen Ueberzug mit einem Lack oder Firniß verhindert.

Vorsichtsmaßregeln hierbei.

Will oder muß man das chlorsaure Kali zu einem dieser oder auch zu anderen Zwecken benutzen, so hat man hierbei die größte Vorsicht zu beobachten, um nicht durch Explosionen von noch geringen Mengen verstümmelt oder getödtet zu werden. Man darf das chlorsaure Kali niemals trocken mit den brennbaren Körpern zusammenmischen und muß es auch, wo es möglich ist, mit Wasser zu der gehörigen Feinheit zerreiben und die anderen hinzuzumischenden Stoffe im nassen Zustand darunter mengen; ist ein solcher Teig vor seiner Verwendung trocken geworden, so darf man ihn nie trocken reiben, sondern muß ihn so lange mit Wasser übergießen bis er erweicht ist. Können die verschiedenen Stoffe einer Zündmasse, wie z. B. bei den Kunstfeuerwerkereien, nur trocken vermischt werden, so muß man das chlorsaure Kali in einem geräumigen, reinen Mörser unter Anwendung eines gelinden Druckes oder, noch besser, auf einem Nudelbrett mit dem Rollholz zerreiben und das Pulver mit den brennbaren Körpern auf einem Bogen Papier oder dergl. ausgebreitet durch öfteres Umwenden mittels der Fahne einer Feder vermischen. —

Benutzung auf Sauerstoffgas.

Eine der wichtigsten Anwendungen des chlorsauren Kalis ist die zur Darstellung von Sauerstoffgas, wie wir dieselbe in der sechsten Vorlesung (s. S. 52.) bereits kennen gelernt haben; hierbei zeigt sich wiederum die große Verwandtschaft des Chlors zu den brennbaren Körpern, denn es wird aus dem chlorsauren Kali beim Erhitzen nicht allein der Sauerstoff der Chlorsäure, sondern auch durch das frei gewordene Chlor der des Kalis ausgetrieben und es hinterbleibt Chlorkalium als ein neutraler Körper; die Neutralität des Rückstandes nach dem Glühen des chlorsauren Kalis giebt zugleich auch Auskunft, daß dieses nicht, wie es mit-

unter stattfindet, mit Salpeter verfälscht ist, indem dieser in der Hitze ebenfalls zersetzt wird, aber Kali als einen basisch reagirenden Körper hinterläßt. Beim Erhitzen des chlorsauren Kalis tritt ein Punkt ein, wo sich ein Theil des frei werdenden Sauerstoffgases auf unzersetzte Chlorsäure wirft und diese in eine neue Säure verwandelt, welche 2 Misch.-Gew. Sauerstoff mehr enthält, also ClO_7 ist, und deßhalb Ueberchlorsäure genannt wird; sie oder vielmehr ihr Kalisalz zersetzt sich etwas schwieriger in der Hitze, als das chlorsaure Kali, enthält also den Sauerstoff fester gebunden; sonst hat sie kein weiteres Interesse.

Ueberchlorsäure.

So schwierig sich das Chlor mit dem Sauerstoff verbindet, so leicht vereinigt es sich mit dem Wasserstoff und entzieht diesen anderen sonst sehr festen Verbindungen, wie dem Wasser und den organischen Körpern. Beide Stoffe verbinden sich auch, wenn sie unter Zutritt des Lichtes mit einander in Berührung kommen; füllt man einen Glascylinder zur Hälfte mit Chlorgas an, bedeckt denselben mit einem undurchsichtigen Gegenstand, und läßt ein dem Volumen des Chlorgases gleich großes von Wasserstoffgas zutreten, so vermischen sich beide Gasarten nur; nimmt man aber die Decke weg und läßt den Cylinder am gewöhnlichen Tageslicht stehen, so sieht man das Wasser in dem Cylinder in die Höhe steigen und diesen endlich ganz erfüllen, wodurch also der sonst in Wasser unlösliche Wasserstoff mit dem Chlor in eine Verbindung getreten sein muß, wodurch er die Löslichkeit erhält. Bringt man endlich ein anderes Gemenge beider Gasarten in einem hellen Cylinder an starkes Tages- oder ins Sonnenlicht und entfernt dann die das Licht abhaltende Hülle, so findet diese Verbindung augenblicklich und unter einer Explosion statt, die zwar nicht den Cylinder zerschmettert, denselben aber weit in die Höhe treibt. Die Verbindung wird nach ihren Bestandtheilen und wegen ihrer sauren Natur Chlorwasserstoffsäure oder, da sie aus Kochsalz dargestellt wird, Salzsäure genannt und, in Wasser gelöst, zu vielen technischen Zwecken benutzt. Bei der Verbindung gleicher Raumtheile Chlorgas

Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure.

Zusammensetzung.

und Wasserstoffgas wird das Volumen nicht verändert, woraus hervorgeht, daß 1 Volumen Salzsäuregas aus $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas zusammengesetzt ist; da das spec. Gew. des Chlorgases sich zu dem des Wasserstoffgases wie 2,44:0,0688 verhält, so muß die Verbindung beider aus 35,5 Th. Chlor und 1 Th. Wasserstoff oder aus gleichen Mischungsgewichten bestehen. Das Salzsäuregas kann man aber auch auf die Weise darstellen, daß man in einen kleinen Kolben ein Gemische von trocknem Kochsalz und Schwefelsäurehydrat bringt und schwach durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, das auftretende Gas aber mittels einer Gasleitungsröhre in eine mit Quecksilber gefüllte und darin umgestürzte Glasröhre leitet. In diesem Proceß wird das Hydratwasser der Schwefelsäure und das Kochsalz (NaCl) zersetzt, indem die Schwefelsäure vermöge ihrer großen Verwandtschaft zu basischen Oxyden das in dem Kochsalz enthaltene Metall bestimmt, aus dem Wasser Sauerstoff aufzunehmen; der frei gewordene Wasserstoff verbindet sich sogleich mit dem abgeschiedenen Chlor. Man kann sich den Vorgang durch folgendes Schema versinnlichen:

Darstellung.

1 Misch.-Gew. oder 58,8 Th. Kochsalz

1 M.-G. Chlor + 1 M.-G. Natrium

ClH. NaO +SO 3

Wasserstoff + Sauerstoff

1 M.-G. Wasser + 1 M.-G. Schwefelsäure

1 Misch.-Gew. oder 49 Th. Schwefelsäurehydrat.

Eigenschaften.

Das Salzsäuregas ist farblos, riecht stechend sauer, erregt heftigen Husten, weßhalb es immer an einem gut ziehenden Orte bereitet werden muß, und raucht an der Luft, indem es den in dieser enthaltenen Wasserdampf anzieht und verdichtet; bei einem starken Druck läßt es sich, wie das Cyangas, zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Es ist

weder brennbar, noch athembar und auch für die Vegetation sehr nachtheilig, wie z. B. bei Fabrikanlagen, wo viel salzsaure Dämpfe in die Luft geführt werden, die Pflanzen in einem großen Umkreis sehr kümmerlich wachsen oder auch gänzlich absterben; merkwürdiger Weise ist aber eine sehr verdünnte wässerige Salzsäure auf den Ackerboden gegossen von düngender Wirkung, was aber dadurch bewirkt zu werden scheint, daß sie die Erdarten zersetzt und für den Uebergang in den vegetabilischen Organismus vorbereitet. In Berührung mit Metallen, welche das Wasser zerlegen, wird das Salzsäuregas zersetzt, indem sich das Chlormetall bildet und Wasserstoff abscheidet; mit den Metalloxyden bildet es und zum Theil unter Lichtentwicklung ein Chlormetall und Wasser, nach der älteren Ansicht aber ein salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Metalloxyd, was man auch da noch annehmen kann, wo das gebildete Wasser mit in die Verbindung eingeht. Denkt man sich z. B. das Salzsäuregas auf Baryumoxyd (BaO) wirkend, so würde der Erfolg sich durch folgendes Schema versinnlichen lassen:

Verhalten gegen Metalle und Metalloxyde.

1 Misch.-Gew. oder 36,6 Th. Salzsäure

1 M.-G. oder 101,1 Theil Chlorbaryum und = { 1 M.-G. oder 35,5 Th. Chlor + 1 M.-G. oder 1 Th. Wasserstoff ; 1 M.-G. oder 68,6 Th. Baryum + 1 M.-G. oder 8 Th. Sauerstoff } = 1 M.-G. oder 9 Th. Wasser.

1 Misch.-Gew. oder 76,6 Th. Baryt.

Das gebildete Wasser kann aber mit dem Chlorbaryum eine krystallinische Verbindung bilden, die man entweder als Chlorbaryumhydrat (BaCl,HO) oder als chlorwasserstoffsauren Baryt (BaO,ClH) betrachten kann; da sich aber aus allen wasserhaltigen Chlormetallen die Wasserelemente ohne Zersetzung des Chlormetalles entfernen lassen, so muß die erstere Ansicht als die richtigere und das vorhandene Wasser nur als Krystallwasser betrachtet werden.

Verhalten gegen Wasser.

Das Salzsäuregas hat eine ungemein große Verwandtschaft zu dem Wasser, die ziemlich gleich der des Ammoniakgases ist, weßhalb man an dem Salzsäuregas dieselbe Erscheinung wahrnehmen kann, wie an jenem, daß es nemlich von dem Wasser mit einer ungemeinen Schnelligkeit absorbirt wird; 1 Volumen Wasser kann 464 bis 480 Volumina Salzsäuregas unter starker Wärmeentwicklung aufnehmen und damit eine Flüssigkeit bilden, welche im concentrirtesten Zustand um $\frac{1}{5}$ schwerer als Wasser, also von 1,2 spec. Gewicht ist, etwas über 40% Salzsäuregas enthält und in diesem oder mehr verdünntem Zustande eine vielfache Anwendung findet, weßhalb ihre Darstellung von Interesse ist.

Wässerige Salzsäure.

Man kann dabei auf doppelte Weise verfahren, nemlich entweder das entwickelte Salzsäuregas in Wasser leiten oder dem Gemische von Kochsalz und Schwefelsäure so viel Wasser zusetzen, als zur Darstellung einer Säure von einem gewissen Wassergehalt erforderlich ist, und dann das Ganze der Destillation unterwerfen; die erstere Methode ist jedoch vorzuziehen, da man hierbei nicht allein mit kleineren Gefäßen, sondern auch mit einem geringeren Aufwand von Feuermaterial arbeiten und aus der concentrirtesten Säure durch Verdünnen mit Wasser leicht eine andere Säure von beliebiger Stärke darstellen kann.

Darstellung.

Man verfährt bei Befolgung dieser Methode ganz in derselben Weise und mit demselben Apparat, wie er für das Ammoniakwasser (s. S. 146 ff.) erforderlich ist; man giebt nemlich in einen geräumigen Kolben, welcher davon nur zu $\frac{1}{3}$ oder zu $\frac{1}{2}$ angefüllt wird, gleiche Mischungsgewichte oder 58,8 Th. Kochsalz und 49 Th. (oder auch mehr) concentrirte Schwefelsäure, setzt dann den

Kolben in das Sandbad eines Ofens und bringt in seine Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes eine Sicherheitsröhre und Gasleitungsröhre, durch welche letztere er mit einer kleineren dreihalsigen Flasche und aus dieser durch andere Gasleitungsröhren mit größeren dreihalsigen Flaschen, welche mit den Sicherheitsröhren versehen sind und in einem mit kaltem Wasser gefüllten Gefäße stehen, verbunden wird. Die dreihalsigen Flaschen muß man bereits vor dem Vermischen des Kochsalzes mit der Schwefelsäure verbunden haben, indem die Zersetzung des Gemisches alsbald schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt und sich durch Aufschäumen und Entwicklung von Salzsäuregas kund giebt, welche anfangs die atmosphärische Luft durch die verschiedenen Flaschen verdrängt, dann aber von dem darin befindlichen Wasser mit derselben Raschheit und Vollständigkeit absorbirt wird, als das Ammoniakgas. Sobald die Gasentwicklung schwächer wird, muß man die weitere Zersetzung des Gemisches durch äußere Erwärmung unterstützen und demnach in den Ofen glühende Kohlen geben und das Feuer unter langsam stattfindender Verstärkung so lange unterhalten, als noch Gasentwicklung stattfindet. Hat man gleiche Mischungsgewichte Kochsalz und Schwefelsäure genommen, so kann man die vollständige Zersetzung des Gemisches nicht bewerkstelligen, indem diese dann erst stattfindet, wenn das Glas zu schmelzen beginnt, nimmt man aber mehr Schwefelsäure, so findet die Zersetzung um so vollständiger statt, je mehr die Menge der zugesetzten Schwefelsäure dem Verhältniß sich nähert, um saures schwefelsaures Natron bilden zu können. Beobachtet man die Gasabsorption gegen das Licht, so wird man von der Mündung der Gasleitungsröhre im Anfang einen das Licht in anderem Verhältniß brechenden Strom abfließen sehen, was dadurch veranlaßt wird, daß die Verbindung des Salzsäuregases mit Wasser schwerer ist als reines Wasser und zu Boden sinkt. Aus diesem Grunde können auch die in das Wasser gesenkten Gasleitungsröhren einen höheren Ausmündungspunkt einnehmen, indem die gebildete Verbindung von Salzsäuregas und Wasser zu Boden sinkt und dem ausströmenden Gas fast nur reines Wasser zur Lösung dargeboten wird; erreicht die Schicht der gesättigten

Lösung die Mündung der Gasleitungsröhre, was man auch durch die verschiedene Lichtbrechung beobachten kann, so muß das ausströmende Gas nach oben steigen und sich in dem vorhandenen Wasser lösen, bis auch dieses gesättigt ist, wo dann das Gas nach der folgenden Flasche entweicht und hier gleiche Erscheinungen hervorruft. Bei der Verdichtung des Salzsäuregases wird eine große Menge Wärme entwickelt, welche in der kleinen Flasche schon durch das Gefühl wahrnehmbar wird und mit der Sättigung in so starkem Grade wirkt, daß ein Theil der wässerigen Verbindung selbst wieder in Dampfform entwickelt wird. Aus diesem Grunde und weil bei einer niedrig gehaltenen Temperatur eine weit größere Menge Salzsäuregas von dem Wasser aufgenommen wird, als bei einer höheren, müssen die größeren Flaschen mit möglichst kaltem Wasser umgeben und dieses von Zeit zu Zeit ersetzt werden, was sehr ruhig auf die Weise stattfindet, wenn man in den mit einem Abflußrohr versehenen Wasserbehälter mittels eines aufgenagelten und mit einem hinreichend weiten Loch versehenen Brückchens einen langröhrigen Trichter bis auf den Grund führt und, wenn das darin befindliche Wasser warm geworden ist, durch diesen kaltes Wasser gießt; dieses sammelt sich vermöge seiner größeren Dichtigkeit am Grund des Behälters und verdrängt das heißere ruhig und ohne merkliche Vermischung durch das Abflußrohr, so daß bei gehörigem oder mittels eines Hahnes regulirtem Zufluß von kaltem Wasser dieses und der Inhalt der eingesetzten Flaschen fortwährend eine niedrige Temperatur behält. Diese Abkühlung ist aber nicht für die erste Flasche nothwendig, weil die hier entstehende wässerige Salzsäure nur zur Reinigung oder Waschung des Salzsäuregases, welches theils mit Schwefelsäure, theils mit aufgerissenen Salztheilchen verunreinigt ist, dient, hierin die fremden Beimischungen sich verdichten, das Salzsäuregas aber so wenig als möglich absorbirt werden soll. Findet die Zersetzung des Kochsalzes vollständig statt, so wird aus 58,8 Th. desselben so viel Salzsäuregas entwickelt, daß 53 — 54 Th. kaltes Wasser vollständig davon gesättigt werden; hat man in den Kolben z. B. 5$\frac{2}{25}$ Pfund trocknes Kochsalz und

$9\frac{8}{10}$ Pfund concentrirte Schwefelsäure gebracht, so darf man, um die concentrirteste wässerige Salzsäure zu erhalten, in die größeren Flaschen nur $5\frac{3}{10}$ bis $5\frac{4}{10}$ Pfund Wasser vertheilen, wo man nach beendigtem Proceß nahe 9 Pfund concentrirte Salzsäure erhält, welche nahe das $1\frac{1}{2}$ Volumen des vorgeschlagenen Wassers einnimmt, woraus wiederum hervorgeht, daß die Flaschen nur kaum zu $\frac{2}{3}$ mit dem Wasser angefüllt werden dürfen. Giebt man in die verschiedenen Flaschen eine größere Menge Wasser, so erhält man nur in der ersten (oder auch in der zweiten) eine concentrirte Salzsäure, in der folgenden aber eine mehr oder weniger verdünnte. Bei der Darstellung der Salzsäure im Großen wird auf eine ganz ähnliche Weise verfahren, indem man das Gemische von Kochsalz und Schwefelsäure entweder in geräumigen Retorten von Glas oder irdenem Zeug oder in gußeisernen Cylindern zersetzt und das auftretende Gas durch mehrere mit einander verbundene, zum Theil mit Wasser angefüllte Glasballons oder große Krüge, die mit Sicherheitsröhren versehen sind, leitet. Die auf diese Weise bereitete und im Handel vorkommende Salzsäure enthält aber stets fremde Beimengungen, wie Schwefelsäure, schwefelsaures Natron, schwefelige Säure, Chlorgas und Chloreisen, durch welche beide letzteren, so wie auch durch zersetzte organische Materie, sie eine mehr oder minder gelbe Farbe und durch Brom einen widrigen Geruch erhält. Sie ist jedoch in diesem Zustand für die meisten technischen Zwecke brauchbar und kann fast vollständig von den fremden Beimengungen befreit werden, wenn man sie mit $\frac{1}{12}$ reinem Kochsalz und etwas Wasser vermischt in einer reinen Retorte mit kühl gehaltener Vorlage erhitzt und die ersten Antheile des Destillates, welche die flüchtigen fremden Beimengungen enthalten, beseitigt, die nachfolgenden aber so lange in einer frischen Vorlage aufsammelt, bis ohngefähr in der Retorte $\frac{1}{5}$ von der eingegebenen Salzsäure übrig ist. Das Destillat ist für die meisten chemischen Versuche hinreichend rein.

Eigenschaften der wässerigen Salzsäure.

Bei Anwendung reiner Materialien erhält man die concentrirteste Salzsäure als eine ganz farblose Flüssigkeit, welche

in Berührung mit Luft weiße, sehr stechend riechende Nebel ausstößt, indem sie sehr leicht Salzsäuregas entläßt, welches wiederum die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit anzieht; sie wirkt sehr ätzend, weßhalb man dieselbe auf ihren Geschmack, welcher sehr sauer und etwas bitterlich ist, nur vorsichtig und in der mehr wässerigen Säure prüfen darf. Sie siedet leichter als Wasser und entläßt hierbei die Hälfte des aufgelösten Salzsäuregases, wird von einem spec. Gewicht von 1,2 auf das von 1,094 gebracht und geht nun als Ganzes über, während eine schwächere Säure schwieriger als Wasser siedet und so lange nur Wasser ausgiebt, bis sie auf 19,176 % Säuregehalt oder 1,094 spec. Gewicht gebracht ist und dann als Ganzes übergeht, das also als eine chemische Verbindung zu betrachten ist, da es in der Wärme aus der concentrirteren Säure durch Verlust von Säure, aus der verdünnteren durch Verlust von Wasser entsteht. Gegen die Metalle und Metalloxyde verhält sich die wässerige Salzsäure wie die gasförmige, indem sie sehr viele derselben entweder unter Entwicklung von Wasserstoffgas oder unter Bildung von Wasser in Chlormetalle verwandelt, welche wegen des vorhandenen Wassers gelöst bleiben; übergießt man z. B. verrostetes Eisen mit einer nicht zu concentrirten wässerigen Salzsäure, so wird man anfangs bemerken, daß sich die Säure gelb färbt, ohne daß eine Entwicklung von Wasserstoffgas stattfindet, indem sich die Wirkung derselben vorzugsweise auf den aus Eisenoxyd bestehenden Rost wirft, das Chlor von dem Eisen und der abgeschiedene Wasserstoff von dem Sauerstoff des Rostes gebunden wird; sobald dieser gelöst ist und das Eisen sein metallisches Ansehen wieder erhalten hat, beginnt die Entwicklung des Wasserstoffgases, indem dieses keinen Sauerstoff mehr vorfindet, mit dem es sich im Moment des beiderseitigen Freiwerdens verbinden könnte; bei einer hinreichenden Menge von Salzsäure verschwindet endlich dieses vollständig und man erhält eine grünliche Flüssigkeit, welche eine Lösung des Einfach-Chloreisens in Wasser ist. Diese kann man durch weiteren Zusatz von Salzsäure nicht weiter verändern, als sauer machen; setzt man hingegen eine hinreichende Menge Chlorwasser zu oder leitet man einen Strom von Chlorgas in dieselbe,

Verhalten gegen Metalle und Metalloxyde.

so nimmt sie eine schön goldgelbe Farbe an, indem das Einfach-Chloreisen noch halb so viel Chlor aufnimmt, als es bereits enthält, und in Anderthalb-Chloreisen übergeht, welches mit der angegebenen Farbe in Wasser löslich ist. Die Eigenschaft der Salzsäure, viele Metalle und fast alle Oxyde zu lösen, macht sie zu einem höchst nutzbaren Lösungsmittel, theils um diese Stoffe in den flüssigen Zustand überzuführen und für die weitere Bearbeitung vorzubereiten, theils aber auch, um darin unlösliche Metalle von löslichen oder von aufliegenden Metalloxyden zu befreien, wie z. B. beim Löthen des Zinkes, wo dessen schwacher Ueberzug von Oxyd durch Bestreichen mit Salzsäure entfernt werden muß, wenn die Löthung dicht werden soll, oder beim Reinigen verzinnter kupferner Gefäße vom Zinn u. s. w., theils aber auch, um Wasserstoffgas darzustellen.

Verhalten gegen mehrere Metallsalze.

Die Salzsäure zeichnet sich dadurch aus, daß sie mit den Salzen des Bleioxydes, Silberoxydes und Quecksilberoxyduls weiße Niederschläge giebt, besonders aber leicht durch die Silberoxydsalze afficirt wird; ein Minimum von Salzsäure, in einer großen Menge Wasser vertheilt, ist schon hinreichend, diesem bei Zusatz von einem Tropfen salpetersaurer Silberoxydlösung eine weiße opalisirende Trübung zu ertheilen, weßhalb auch das salpetersaure Silberoxyd das sicherste Reagens für Salzsäure (oder in Wasser gelöste Chlormetalle) und diese für Silber ist, und beide gegenseitig sehr leicht erkannt werden können.

Prüfung des Essigs und Weins auf Salzsäure.

Essig und Rothwein werden öfters für den Handel mit etwas Salzsäure vermischt, um ersteren saurer zu machen, letzterem aber eine intensiv rothe Farbe mitzutheilen. Will man eine solche Verfälschung erkennen, so darf man nicht den Essig oder Wein, wie er sich darbietet, mit salpetersaurer Silberoxydlösung vermischen, denn man könnte dadurch zu falschen Schlüssen verleitet werden, indem einerseits beide Flüssigkeiten in ihrem normalen Zustande Spuren von Chloriden enthalten können und dann mit salpetersaurer Silberlösung Niederschläge geben würden, anderseits aber diese Flüssigkeiten, wenigstens der Wein, immer wegen ihres Gehaltes an Extraktiv- und Farbstoffen durch salpetersaure

Silberlösung gefällt werden müssen. Man hat zur Beseitigung dieser Täuschungen die zu untersuchende Flüssigkeit einer Destillation in einer Glasretorte zu unterwerfen, wobei im Anfang Wasser und Essigsäure oder Weingeist und erst gegen das Ende hin, wenn die Zersetzung des Rückstandes beginnt, die etwa zugemischt gewesene Salzsäure überdestillirt, die Chloride aber zurückbleiben; man prüft dann die letzten Antheile des Destillates mit salpetersaurer Silberlösung, wodurch man, wenn Salzsäure vorhanden war, sogleich einen weißen Niederschlag erhält, der sich noch dadurch auszeichnet, daß er bei einem hinreichenden Zusatz von Ammoniakwasser vollständig wieder verschwindet. Die Löslichkeit dieses Niederschlages, welcher aus Chlorsilber besteht, in Ammoniakwasser unterscheidet denselben wieder hinreichend von den ebenfalls aus Chlormetallen bestehenden Niederschlägen, welche durch Salzsäure in Bleioxyd- und Quecksilberoxydullösungen entstehen, denn diese lösen sich nicht in Ammoniakwasser, sondern der des Bleis wird dadurch nur gelblich und der des Quecksilbers intensiv schwarz gefärbt.

Verhalten gegen organische Körper:

Im concentrirten Zustand wirkt die Salzsäure auf organische Körper in der Weise zersetzend, daß sie ihnen die Wasserelemente entzieht und deßhalb eine Art von Verkohlung veranlaßt; mit der Verdünnung mit Wasser verliert sie diese Eigenschaft, erhält sie aber durch Entfernung des Wassers wieder. Läßt man z. B. einen Tropfen mäßig starker Salzsäure auf ein Stück Leinwand fallen, so kann er einige Zeit damit in Berührung bleiben, ohne eine Veränderung zu veranlassen, und nach dem Abspülen mit Wasser wird sich die Stelle, wo der Tropfen befindlich war, eben so unverändert zeigen, wie der übrige Theil der Leinwand; läßt man hingegen den Tropfen Salzsäure auf der Leinwand eintrocknen, so wird die davon berührte Stelle mürbe und zerfällt. Gegen einige organische Körper wirkt die Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur umsetzend; dieses findet z. B. bei dem Kartoffelstärkmehl statt, welches beim Uebergießen mit nicht sehr concentrirter Salzsäure einen starken Geruch nach Ameisen entwickelt; bei Weizenstärkmehl tritt dieser Geruch erst beim

gegen Leinwand;

gegen Stärkmehl.

Erwärmen ein und man kann deßhalb die Salzsäure als ein sehr sicheres Erkennungsmittel für die Vermischung des Weizenstärkmehls mit Kartoffelstärkmehl benutzen, indem letzteres auch dann noch bei der gewöhnlichen Temperatur Veranlassung zur Entwicklung des erwähnten Geruches giebt. Die thierischen Stoffe sind der zersetzenden Einwirkung der Salzsäure nicht so leicht unterworfen, wie die vegetabilischen, weßhalb die mit Salzsäure befleckte Haut, wollene und seidene Kleidungsstücke u. s. w. nicht zerstört werden, wenn die Säure nicht zu concentrirt und zu heiß ist. Deßhalb kann auch die in den Knochen enthaltene Leimsubstanz von den unorganischen Bestandtheilen der Knochen, von dem phosphorsauren Kalk, welcher in Salzsäure auflöslich ist, vollkommen und ohne alle Zerstörung befreit und zur Umwandlung in Leim benutzt werden, wenn man die Knochen 8 bis 12 Tage lang in einer mäßig verdünnten Salzsäure liegen läßt und die hierbei in Form der Knochen als eine biegsame, beinahe durchsichtige Leimsubstanz durch Einlegen in fließendes Wasser von der anhängenden sauren Flüssigkeit befreit, dann aber durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt. Die saure Flüssigkeit von der Behandlung der Knochen mit Salzsäure kann mit einer Auflösung von rohem kohlensaurem Ammoniak vermischt werden, wo dann unter Entwicklung der Kohlensäure der phosphorsaure Kalk wieder abgeschieden wird und dann in der Flüssigkeit Salmiak gelöst ist, welcher weiter gereinigt wird. Viele Farbstoffe verändert die Salzsäure nur in der Weise, daß sie dieselben in rothe überführt, welche aber bei nachheriger Behandlung mit einem basischen Körper, z. B. mit Ammoniakwasser, ihre ursprüngliche Farbe wieder erhalten; so kann man z. B. rothe Flecken, die auf anders farbigen Kleidungsstücken durch Salzsäure veranlaßt worden sind, selbst nach längerer Zeit durch Befeuchten mit Ammoniakwasser entfernen.

Verhalten gegen thierische Stoffe. — *Benutzung zur Leimbereitung mit Nebengewinnung von Salmiak.* — *Verhalten gegen organische Farbstoffe.*

Salzsäure und Salpetersäure.

Giebt man zu concentrirter Salzsäure etwas ächtes Blattgold, so wird dieses nicht verändert; dasselbe findet auch statt, wenn man zu reiner concentrirter Salpetersäure Blattgold setzt; gießt man aber dann beide Säuren mit dem in

ihnen enthaltenen Blattgold zusammen, so findet, selbst wenn man jede der Säuren zuvor stark mit Wasser verdünnt hatte, sehr schnell eine Lösung des Goldes statt; nimmt man dabei die Geruchs= und Gesichtsorgane in Anspruch, so wird man beim Vermischen und namentlich beim Erwärmen beider Körper einen deutlichen Geruch nach Chlor und die Entwicklung rother Dämpfe wahrnehmen, aber auch in der warmen Mischung ein Stück blaues Lakmuspapier bleichen können. Diese Erscheinungen sprechen für das Freiwerden von Chlor und für die Bildung von salpetriger Säure, was auch wirklich der Fall ist, indem die Salzsäure ihren Wasserstoff an $\frac{3}{5}$ des in der Salpetersäure enthaltenen Sauerstoffes abgiebt, das dadurch gebildete Stickstoffoxyd aber durch Aufnahme von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft in salpetrige Säure übergeht und das frei gewordene Chlor auf das Gold lösend (was auch jedes gute Chlorwasser thut) oder auf das Lakmuspapier bleichend wirkt. Denkt man sich die Säuren im wasserfreien Zustand auf einander wirkend, so kann man sich den Vorgang durch folgendes Schema versinnlichen:

3 Misch.=Gew. Salzsäure, $3\,HCl$

3 M.=G. Chlor + 3 M.=G. Wasserstoff

frei werdend

$NO_2 + O = NO_3$

1 M.=G. Stickstoffoxyd (NO_2) + 3 M.=G. Sauerstoff

1 Misch.=Gew. Salpetersäure, NO_5.

(3 M.=G. Wasserstoff + 3 M.=G. Sauerstoff) = 3 M.=G. Wasser.

In neuerer Zeit hat man eine andere Erklärung von dem Vorgang bei der Mischung der Salzsäure und Salpetersäure gemacht; es soll sich nemlich hiernach eine besondere Säure bilden, in welcher 2 Misch.=Gew. Sauerstoff der Salpetersäure vertreten sind durch Chlor, diese also eine Zusammensetzung hat, welche durch die Formel $N\frac{Cl_2}{O_3}$ ausgedrückt und *Chlorstickstoffsäure* genannt wird; bei ihrer Bildung hätten demnach zwei Misch.=Gew. Salzsäure auf 1 Misch.=

Gew. Salpetersäure zu wirken, um den ganzen Wasserstoff der Salzsäure durch $\frac{2}{3}$ Sauerstoff der Salpetersäure zu oxydiren und die hier ohne Mitwirkung der Luft entstehende salpetrige Säure nähme die 2 Misch.-Gew. Chlor auf. Bei Berührung mit brennbaren Körpern, z. B. mit Gold, würde diese Säure in der Weise zersetzt, daß sich das Chlor mit dem brennbaren Körper verbinde, die salpetrige Säure abgeschieden werde; bei Berührung mit oxydirten Körpern, z. B. mit Kali, aber bilde sich Chlorkalium und salpetersaures Kali, indem $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffes des Kalis an die salpetrige Säure zu Salpetersäure tritt, welche sich mit $\frac{1}{3}$ unzersetztem Kali verbindet ($3\,KO + NCl_2O_3 = 2\,KCl + KO, NO_5$). Das Gemische aus 2—3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure ist schon längst unter dem Namen Königswasser oder Goldscheidewasser bekannt, indem es theils zur Lösung des Goldes, welches von den alten Chemikern der König der Metalle genannt wurde, theils zur gleichzeitigen Abscheidung des darin enthaltenen Silbers benutzt wurde und noch hierzu, so wie auch zur Lösung mehrerer anderer Metalle, wie des Platins, und zu verschiedenen anderen Zwecken benutzt wird. Es wird auch, besonders in früherer Zeit häufig, auf die Weise gebildet und thätig gemacht, daß man zu Salmiak oder Kochsalz in Wasser gelöst 2 bis 3 Th. Salpetersäure setzt und erwärmt, wobei ein Theil der Salpetersäure zur Bildung von Salzsäure aus den Chlormetallen in Anspruch genommen wird, der andere Theil der Salpetersäure aber auf die gebildete Salzsäure wirkt und Chlor und Stickstoffoxyd abgeschieden oder Chlorstickstoffsäure gebildet wird.

Königswasser oder Goldscheidewasser.

Salzsäure und Basen.

Die Salzsäure wird von den basischen Oxyden vollständig neutralisirt, d. h. wie irgend eine Sauerstoffsäure ihrer sauren Eigenschaften beraubt; das Produkt dieser Neutralisation ist aber kein eigentliches Salz, sondern, wie bereits oben erwähnt, ein Chlormetall, welches sich neben Wasser gebildet hat. Man kann sich hiervon leicht überzeugen und es durch das Gewicht darthun, wenn man 28 Gran reinen gebrannten Kalk, welcher eine Verbindung von 20 Th. oder 1 Misch.-G. Kalkmetall und 8 Th. oder 1 Misch.-G. Sauerstoff ist, mit so viel Salzsäure vermischt, daß

in derselben 36,5 Gran wasserfreie Säure enthalten sind, was auf die sogleich anzugebende Weise ermittelt wird; man wird nach der Lösung des Kalkes eine vollständig neutrale Flüssigkeit und durch Verdunsten derselben und Glühen des Rückstandes einen Körper erhalten, dessen Gewichtsmasse nicht $28 + 36,5 = 64,5$, sondern nur 53,5 Gran beträgt; dieser Verlust besteht in dem Sauerstoff des Kalkes und dem Wasserstoff der Salzsäure, welche zu Wasser zusammengetreten sind und deßhalb in der Hitze ausgeschieden wurden. Zufolge dieses kann aus der Menge einer reinen (oder kohlensauren) Basis, welche zur Sättigung einer bestimmten Quantität wässeriger Salzsäure erforderlich ist, die absolute Menge der in ihr enthaltenen wasserfreien Säure ermittelt werden, indem 1 Misch.-Gew. des verwendeten Oxydes oder des gebildeten Chlormetalles stets ein Aequivalent für 1 Misch.-Gew. wasserfreie Salzsäure ist; braucht man z. B. zur Sättigung von 200 Gran wässeriger Salzsäure 28 Gran reinen Kalk und erhält man 53,5 Gran geglühtes Chlorcalcium, so müssen in derselben nach obigem Beispiel 36,5 Gran oder $18\frac{1}{4}$ % wasserfreie Salzsäure enthalten sein. Am zweckmäßigsten und leichtesten kann man auf diese Weise die Stärke einer Salzsäure ermitteln, wenn man eine gewisse Menge derselben mit der 1- bis 3fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt und dann in einem hohen Cylinderglas mit einem hinreichend großen Stück Marmor (kohlensaurer Kalk) so lange in Berührung läßt, bis selbst bei gelinder Erwärmung keine Entwicklung von Kohlensäure mehr wahrnehmbar ist, worauf man das übrig gebliebene Marmorstück heraus nimmt, mit Wasser gehörig abspült und dann trocknet. Die verdünnte Salzsäure wirkt hierbei nur auf die oberste Schicht des Marmors und dringt nicht in das Innere desselben, weßhalb er nicht zerfällt und leicht gewaschen, getrocknet und gewogen werden kann; je 50 Th. oder 1 Misch.-Gew. kohlensaurer Kalk, bestehend aus 1 Misch.-Gew. Kalk und 1 Misch.-Gew. Kohlensäure, sind ein Aequivalent für 36,5 Th. oder 1 Misch.-Gew. wasserfreie Salzsäure. Hat man gefunden, daß ein Stück Marmor in 200 Gran Salzsäure 48 Gran am Gewicht verloren hat, so hat man den Ansatz $50 : 36,5 = 48 : x$ zu

Ermittlung der Stärke der wässerigen Salzsäure.

machen, was für die 200 Gran wässerige Salzsäure 36,01 Gran wasserfreie Säure oder überhaupt eine Säure von 18 % Säuregehalt anzeigt. Ganz auf dieselbe Weise kann man auch die Mächtigkeit der Salpetersäure bestimmen; 50 Th. gelöster kohlensaurer Kalk sind dann ein Aequivalent für 54 Theile wasserfreie Salpetersäure.

Chlor und Stickstoff.

Das Chlor verbindet sich mit dem Stickstoff nur im Moment dessen Freiwerdens; dieses geschieht, wenn Chlorgas im Ueberschuß auf Ammoniakverbindungen wirkt, indem es dann zum Theil mit deren Wasserstoff zu Salzsäure, zum Theil mit dem frei gewordenen Stickstoff zu einer Verbindung zusammentritt, welche aus 106,5 Th. oder 3 Misch.=Gew. Chlor und 14 Th. oder 1 Misch.=Gew. Stickstoff besteht, also als Ammoniak (H_3N) betrachtet werden kann, in welchem der Wasserstoff durch Chlor (Cl_3N) vertreten ist. Diese Verbindung zerfällt ungemein leicht und unter den heftigsten Explosionen und ist deßhalb und wegen ihrer ölartigen Beschaffenheit Höllenöl benannt worden. Die geringste Erwärmung, Schütteln, Berührung mit brennbaren Körpern u. s. w. veranlassen ihre Zersetzung, die mit einer Zerschmetterung der Gefäße und der darum befindlichen Gegenstände verbunden ist. Bloß dieser Eigenschaft wegen ist es für den, welcher mit chemischen Versuchen sich zu beschäftigen beginnt, nothwendig, sie und ihre Entstehung zu kennen, denn Versuche damit können selbst von dem geschicktesten Chemiker nur mit der größten Lebensgefahr ausgeführt werden. Das Höllenöl bildet sich immer, wenn Chlor im Ueberschuß auf wässerige Lösungen von reinem oder gebundenem Ammoniak wirkt und schlägt sich als eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit in Tropfen nieder. Ist seine Bildung veranlaßt worden, so muß der Raum verlassen und darf erst nach einigen Tagen wieder betreten werden, binnen welcher Zeit die Zersetzung des Höllenöles plötzlich oder langsam stattgefunden hat. Eine ähnliche, aber weniger gefährliche Verbindung werden wir alsbald kennen lernen.

Höllenöl.

Chlor und Kohlenstoff.

Aus den Kohlenwasserstoffen kann das Chlor unter dem

Einfluß von Licht, Wärme u. s. w. allen Wasserstoff verdrängen und statt dessen in Verbindung treten. Bringt man zu reinem Leuchtgas (schweres Kohlenwasserstoffgas) sein gleiches Volumen Chlorgas, so verbinden sich beide schon im Dunkeln und ohne irgend ein anderes Produkt zu einer ölartigen, angenehm riechenden Flüssigkeit ($C_4H_4Cl_2$); erhitzt man diese mit hinreichendem Chlorgas in einer Retorte mit Vorlage, so geht bei 115° eine farblose Flüssigkeit, welche sich als wasserfreie Essigsäure ($C_4H_3O_3$) betrachten läßt, in welcher der Sauerstoff durch Chlor ($C_4H_3Cl_3$) vertreten ist, bei 135° aber ein anderer Körper über, welcher 1 Misch.-Gew. Wasserstoff weniger und statt dessen 1 Misch.-Gew. Chlor mehr enthält, also $C_4H_2Cl_4$ ist; bringt man nun diesen letzteren mit Chlorgas im Sonnenlicht zusammen, so wird aller Wasserstoff verdrängt und durch Chlor vertreten und es entsteht C_4Cl_6 als ein weißer, krystallinischer, campherartig riechender und flüchtiger Körper; diesem kann man durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium $\frac{1}{3}$ Chlor entziehen und man erhält dann bei der Destillation die neue Verbindung als eine farblose Flüssigkeit (C_4Cl_4), welche, wenn man dieselbe durch eine glühende Porcellanröhre leitet, in Chlor und in einen krystallisirten Körper (C_4Cl_2) zerfällt. Bringt man hingegen leichtes Kohlenwasserstoffgas mit der vierfachen Raummenge Chlorgas zusammen, so wird sogleich aller Wasserstoff als Salzsäure abgeschieden und durch Chlor ersetzt; die Verbindung (CCl_2) ist tropfbar flüssig und von stechend aromatischem Geruch. Keine dieser Verbindungen ist von technischem Interesse, aber sie zeigen uns, wie der Wasserstoff nach und nach und zuletzt gänzlich durch das Chlor vertreten werden kann. Diese Verdrängung des Wasserstoffes und Vertretung durch Chlor findet auch bei solchen Verbindungen statt, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ohne daß dabei die allgemeineren chemischen Eigenschaften der Verbindung wesentlich verändert werden; bringt man z. B. die concentrirteste Essigsäure ($C_4H_3O_3$, Aq.) mit einer hinreichenden Menge Chlorgas im Sonnenlicht zusammen, so verbindet sich ein Theil Chlor mit dem ganzen Wasserstoff der wasserfreien Essigsäure, ein anderer Theil tritt aber statt des

Wasserstoffes als Aequivalent in die Verbindung zu Chloressigsäurehydrat ($C_4Cl_3O_3$, Aq.) ein, welches wie das Essigsäurehydrat krystallisirbar und flüchtig ist und mit den basischen Oxyden krystallisirbare Salze bildet. Läßt man hingegen das Chlor im Dunkeln auf Essigsäurehydrat wirken, so wird nur ⅓ des Wasserstoffes verdrängt und durch Chlor ersetzt und man erhält ein Unterchloressigsäurehydrat ($C_4\frac{H_2}{Cl}O_3$, Aq.).

Substitutionslehre.

Diese Vertretung des Wasserstoffes durch Aequivalente von Chlor führte zu der Lehre von der Substitution, deren Wesentliches darin besteht, daß die einzelnen Elemente einer organischen Verbindung, also außer Wasserstoff auch der Sauerstoff, Stickstoff und selbst auch der Kohlenstoff, ersetzt werden können durch Aequivalente eines anderen Elementes oder selbst auch durch eine Verbindung.

Chlor und Kohlenoxyd.

Ein besonderes Verhalten zeigt das Chlor noch gegen das Kohlenoxyd; bringt man gleiche Raumtheile beider Gasarten an dem Sonnenlicht zusammen, so entsteht unter halber Raumverminderung ein farbloses Gas, welches wegen seiner Bildung im Sonnenlicht Phosgengas genannt worden ist und aus gleichen Mischungsgewichten Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor besteht, also als Kohlensäure (CO_2) betrachtet werden kann, in welcher die Hälfte Sauerstoff durch Chlor $\left(C\frac{O}{Cl}\right)$ vertreten ist. Die Bildung dieses Gases ist bei der Untersuchung des Leuchtgases auf seinen absoluten Gehalt an schwerem Kohlenwasserstoffgas durch Chlor zu berücksichtigen.

Phosgengas.

Brom.

Als ein sehr häufiger, aber nur in sehr geringer Menge vorkommender Begleiter des Chlors findet sich ein anderer einfacher Körper, welcher wegen seines unangenehmen, stinkenden Geruches den Namen Brom (von βρῶμος) erhalten hat. In der Mutterlauge des Seesalzes und der vieler Salzsoolen kann man diesen Stoff durch sein eigenthümliches Verhalten gegen Stärkmehl, welches er intensiv pomeranzen-

Erkennung.

gelb färbt, auf die Weise auffinden, daß man durch die Mutterlauge eine Zeit lang Chlor leitet und dann dieselbe mit Stärkmehlkleister vermischt, wobei die geringste Menge durch die entstehende eigenthümliche Färbung dargethan wird. Durch das Chlor werden nemlich die Verbindungen des Broms mit Metallen zersetzt; es bilden sich Chlormetalle und das abgeschiedene Brom löst sich in dem vorhandenen Wasser.

Gewinnung.

Behandelt man größere Massen solcher bromhaltiger Mutterlaugen mit Chlorgas und schüttelt dann die Flüssigkeit mit Aether, so erhält man in der Ruhe auf der Oberfläche eine rothe Lösung des Broms in Aether; nimmt man diese ab (indem die ganze Flüssigkeit ruhig in einem hinreichend großen, unten mit dem Finger verschlossenen Trichter gegossen und nach der Scheidung beider Flüssigkeiten die wässerige durch Oeffnen des Trichters abgelassen wird) und vermischt dieselbe mit Kalilauge, so hat man denselben Vorgang, wie bei der Einwirkung des Chlors auf Kalilauge; es bildet sich Bromkalium und durch den zum großen Theil abgeschiedenen Sauerstoff des Kalis bromsaures Kali, welche beide in Aether unlöslich sind und sich deßhalb abscheiden, zum Theil aber auch in dem von unzersetzter Kalilauge herrührenden Wasser lösen; verdampft man dann die wässerige Flüssigkeit und erhitzt den Rückstand sammt dem abgeschiedenen pulverigen Theil, so wird auch das bromsaure Kali in Bromkalium verwandelt; bringt man dieses mit einer entsprechenden Quantität Braunstein und Schwefelsäure (auf 120 Th. Bromkalium 44 Th. Braunstein und 98 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt worden ist und wieder abgekühlt war) in eine geräumige Retorte, welche mit einer Vorlage verbunden ist, die in eiskaltem Wasser oder zwischen Schnee liegt, und erhitzt das Gemische gelinde durch die schwache Flamme einer Weingeistlampe, so entwickelt sich — wie aus dem Kochsalz (Chlornatrium) mittels Braunstein und Schwefelsäure Chlor — hier Brom in Form eines rothen Dampfes, welcher sich mit dem zugleich übergegangenen Wasserdampf in der Vorlage zu einer tropfbaren, in Masse schwarzrothen und undurchsichtigen, in dünnen Lagen schön feuerrothen und durchscheinenden Flüssigkeit verdichtet, die

Eigenschaften.

3mal schwerer als Wasser ist und, da sie sich darin nur wenig löst, jedoch dasselbe stark roth färbt, von diesem in der Vorlage bedeckt wird. Dieser Körper verhält sich dem Chlor analog; er bleicht Pflanzenfarben und andere organische Körper, nachdem er dieselben vorübergehend dunkelgelb gefärbt hat, verbindet sich mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Metallen und bildet mit denselben Verbindungen, die durchgehends den Chlorverbindungen entsprechen. Das Brom sowohl, wie auch seine Verbindungen haben kein technisches Interesse und verdienen nur als kräftige Heilmittel und insofern Berücksichtigung, als sie die Chlorverbindungen mitunter verunreinigen und Veranlassung sind, daß das Chlor, welches aus käuflicher Salzsäure mittels Braunstein entwickelt wird, neben seinem eigenthümlichen auch einen stinkenden Geruch hat.

Jod. Ebenfalls sehr häufig, und wahrscheinlich in einer etwas größeren Menge als das Brom, findet sich mit dem Chlor ein anderer einfacher Körper, welcher wegen der veilchenblauen Farbe seines Dampfes den Namen Jod (von ἰώδης abgeleitet) erhalten hat; er findet sich vorzugsweise im Meerwasser und geht aus diesem in den Organismus vieler Seepflanzen über, die früher behufs der Sodafabrikation, jetzt aber zur Gewinnung des Jodes eingeäschert werden und eine Asche geben, die früherhin unter dem Namen Vareck und Kelp Handelsartikel waren. In den meisten Mutterlaugen der Salzsoolen ist neben Brom auch Jod enthalten, welches letztere sich besonders dadurch charakterisirt, daß es Stärkmehl intensiv und dauernd blau färbt; läßt man durch eine Mutterlauge, welche kein Brom enthält, einen Strom Chlorgas treten, so erhält man dann bei Zusatz von Stärkmehlkleister eine schön blaue Flüssigkeit; ist hingegen auch Brom vorhanden, so wird dessen Reaction auf Stärkmehlkleister durch die des Jodes maskirt, wenn man auf die angegebene Weise verfahren hat; vermischt man hingegen die Mutterlauge mit einem dünnen Stärkekleister und übergießt dann die Mischung mit Chlorwasser, so wird man alsbald unter diesem einen pomeranzenfarbenen, später aber auch unterhalb des pome-

Erkennung.

ranzenfarbenen einen veilchenblauen Ring wahrnehmen. Das Jod wird gewöhnlich in chemischen Fabriken dargestellt; will man jedoch es selbst aus seinen Verbindungen abscheiden, so muß man den Kelp mit Wasser ausziehen und die Lösung so weit und so oft eindampfen, als beim Erkalten feste, salzartige Stoffe abgeschieden werden; die übrig bleibende Mutterlauge, welche Jod- und Chlormetalle, so wie auch noch Schwefelverbindungen enthält, hat man in einer Retorte mit Schwefelsäure zu erhitzen, wodurch Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff entstehen und beide letztere verflüchtigt werden, hierauf aber mit Braunstein zu vermischen und weiter zu erhitzen, wodurch der Jodwasserstoff in Wasser und Jod zerfällt, welches dann durch stärkere Erhitzung in einen blauen Dampf verwandelt wird, der sich in einer kühl gehaltenen Vorlage in schwarzgrauen, metallglänzenden Blättern und Schuppen verdichtet. Diese Umwandlung in veilchenblauen Dampf und Verdichtung zu metallglänzenden Schuppen kann vorzüglich gut in einer engen, etwas Jod enthaltenden und zugeschmolzenen Glasröhre beobachtet werden, wenn man die Stelle, wo sich das Jod befindet, mit der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt; das Jod verschwindet nach und nach an der erhitzten Stelle der Glasröhre und verdichtet sich wieder an der oberen kalten. Der Geruch des Jodes ist chlorartig und sein Geschmack scharf, doch darf es nur in geringer Menge genommen werden, da es giftig wirkt. Es löst sich, wie das Chlor und Brom, in geringer Menge in Wasser zu einer hellbraunen, reichlich aber in Weingeist zu einer tief dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit. Das Jod zeichnet sich besonders durch das bereits erwähnte Verhalten gegen Stärkmehl aus; übergießt man dieses mit der wässerigen Jodlösung, so wird es je nach der Concentration derselben schwarz- bis röthlichblau gefärbt; dieselbe Erscheinung zeigt das mit Wasser gekochte Stärkmehl, der sog. Stärkekleister; erhitzt man die blaue Flüssigkeit bis zum Sieden, so verschwindet ihre Farbe, stellt sich aber beim Erkalten wieder ein. Die geringste Menge von Stärkmehl wird durch das Jodwasser noch durch einen violetten Schein kund gegeben und wie also das Stärkmehl ein Reagens auf Jod

Gewinnung.

Eigenschaften.

Verhalten gegen Stärkmehl.

ist, so ist dieses eins auf Stärkmehl. So kann man sich von der eigenthümlichen Lagerung der Stärkmehlkörner in den Kartoffeln einen Augenschein machen, wenn man eine Scheibe derselben mit Jodwasser übergießt, wodurch alsbald auf der ganzen Berührungsfläche eine große Anzahl blau gefärbter Punkte hervortreten; Semmelkrume wird beim Tränken mit Jodwasser durch und durch, das in der neueren Zeit gebräuchliche Maschinenpapier oberflächlich blau gefärbt, weil in jener das Stärkmehl durch die ganze Masse, bei diesem nur oberflächlich enthalten ist. Durch dieses Verhalten des Jodes gegen Stärkmehl kann man mancherlei Betrügereien entdecken; so wird z. B. manchmal die Leinwand, um ihr ein recht dichtes Ansehen zu geben, mit einem dünnen Ueberzug von Stärkmehlkleister versehen, Weißwäsche statt durch diesen durch eine von Jod nicht gebläut werdende Gummilösung gesteift, Chocolade zur Vermehrung der Masse mit Kartoffelstärkmehl vermischt u. s. w., wovon man sich immer Gewißheit durch Jodwasser verschaffen kann. — In dem chemischen Verhalten zeigt sich das Jod ebenfalls dem Chlor ganz analog; es verbindet sich in denselben Verhältnissen mit Sauerstoff zu verschiedenen Säuren, ferner mit Wasserstoff, Stickstoff und Metallen; die Verbindungen des Jodes mit den schweren Metallen unterscheiden sich aber von den entsprechenden Chlorverbindungen durch ihre glänzenden Farben und ihre Unlöslichkeit in Wasser. Vermischt man z. B. eine Auflösung des essigsauren Bleioxydes mit einer Auflösung von Chlorkalium, so erhält man einen weißen, beim Vermischen mit der entsprechenden Jodverbindung (Jodkalium) einen schön gelben Niederschlag, welcher die Eigenschaft hat, sich in erhitzter Essigsäure aufzulösen, beim Erkalten aber wieder in den glänzendsten goldähnlichen Flitterchen abzuscheiden; dieser Niederschlag besteht aus Jodblei, indem das Jod des Jodkaliums an die metallische Grundlage des essigsauren Bleioxydes, dessen Sauerstoff und Säure aber an das Kalium übergegangen ist. Bringt man ferner zu einer salpetersauren Quecksilberoxydullösung eine Auflösung von Chlorkalium, so erhält man einen weißen, bei Zusatz von Jodkalium aber einen grünen Niederschlag, den man in einem

Jod und andere einfache Stoffe.

Ueberschuß von Jodkalium vollkommen auflösen kann, während der durch Chlorkalium erzeugte durch einen Ueberschuß nicht gelöst oder verändert wird; vermischt man statt der Oxydullösung die des salpetersauren Quecksilberoxydes mit Chlorkalium, so tritt gar keine Veränderung ein, während man bei Zusatz von Jodkalium einen prächtig scharlachrothen, ebenfalls in Jodkalium löslichen Niederschlag erhält. Diese Verbindung wird auch als Kattunfarbe benutzt, ist jedoch nicht lichtbeständig und dürfte auch vom Standpunkte der Gesundheitspolizei aus nicht geduldet werden.

Jodstickstoff.

Von den Verbindungen des Jodes mit den nicht metallischen Stoffen ist insbesonders die mit Stickstoff von Interesse, indem sie eine fast gefahrlose Gelegenheit giebt, die leichte Zersetzbarkeit der Verbindungen des Stickstoffes mit den Salzzeugern darzuthun. Jod und Stickstoff wirken für sich nicht auf einander; bringt man aber einen Ueberschuß von Jod mit Ammoniak zusammen, so verbindet sich ein Theil des ersteren mit dem ganzen Wasserstoff des letzteren und der frei gewordene Stickstoff mit einem anderen Theil Jod zu Jodstickstoff, welcher eine dem Chlorstickstoff oder Höllenöl entsprechende Zusammensetzung hat, d. h. aus 3 Misch.-Gew. Jod und 1 Misch.-Gew. Stickstoff besteht ($H_3N + 6J = 3JH + J_3N$). Man kann diese Verbindung am schnellsten darstellen, wenn man die weingeistige Jodlösung mit Ammoniakwasser vermischt, wo sie sogleich als ein dunkelbraunes Pulver niederfällt, oder wenn man Ammoniakwasser mit Jod in Berührung bringt, wobei sich letzteres langsamer in Jodstickstoff verwandelt. Gießt man dann die über dem Bodensatz befindliche Flüssigkeit (welche eine Auflösung von Jodammonium ist und durch Vermischen mit Kalilauge auf Jodkalium benutzt werden kann) ab, wäscht jenen einige Male mit Wasser aus und bringt ihn dann in einzelnen Tropfen auf ein großes Stück Fließpapier, so kann man ohne Gefahr die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung studiren; erwärmt man einzelne Papierstücke, worauf die Verbindung eingetrocknet ist, auf einer Ofenplatte oder berührt man eins derselben mit einem Stab, an welchem etwas Schwefelsäure befindlich

ist, so wird man mehr oder weniger starke Explosionen und zugleich die Entwicklung eines veilchenblauen Dampfes wahrnehmen. Wirft man sehr kleine Portionen der Verbindung auf den Boden des Zimmers, so wird man beim Auf- und Abgehen darin die belustigende Erscheinung haben, daß fast mit jedem Fußtritte Explosionen verbunden sind. Jedoch dürfen nie größere Massen dieser Verbindung auf einmal der Zersetzung unterworfen werden, indem dabei doch gefahrvolle Explosionen entstehen können.

Fluor.

Vorkommen.

An vielen Orten, wenn auch nur selten in größeren Massen, findet sich ein sehr verschiedenartig gefärbtes Mineral, welches wegen seiner leichten Schmelzbarkeit und späthigen Beschaffenheit den Namen Flußspath führt und häufig beim Ausschmelzen von Erzen als flußbeförderndes Mittel zugesetzt wird. In diesem Mineral ist, an Kalkmetall gebunden, ein Körper enthalten, der zwar für sich noch nicht isolirt dargestellt worden ist, der aber, nach Analogien geschlossen, als ein einfacher betrachtet wird und Fluor benannt worden ist. Dieses findet sich auch noch, aber meist nur in sehr geringer Menge, in mehreren Mineralien und merkwürdiger-, bis jetzt noch unerklärlicherweise, mit Kalkmetall verbunden in den thierischen Knochen und Zähnen, auf welchen letzteren die Kalkmetallverbindung den emailartigen Ueberzug ausmacht. Das Fluor übertrifft in seiner Verwandtschaft zu den einfachen Stoffen alle übrigen und dieses ist die Ursache, weßhalb es noch nicht isolirt dargestellt werden konnte, indem es, sobald es versucht worden ist, dasselbe zu isoliren, immer sogleich auf die Bestandtheile der Gefäße und der Umgebung wirkt und nur in Verbindung mit einem anderen Körper auftritt; jedoch soll es in der neueren Zeit aus seiner Wasserstoffverbindung durch einen starken elektrischen Strom in einem aus Flußspath verfertigten Gefäße als ein farbloses, langsam das Lakmus bleichendes, auf Gold und Platin nicht wirkendes Gas isolirt worden sein. Auf mittelbarem Wege läßt sich das Fluor mit den übrigen Elementen, aber merkwürdigerweise nicht mit Sauerstoff verbinden, und verhält sich in dieser Beziehung ganz den Salzzeugern analog. Eine

Angebliche Darstellung und Eigenschaften.

Verbindungen.

insbesonders große Verwandtschaft hat es aber zum Kiesel, so daß fast alle Fluorverbindungen auf kieselhaltige Substanzen, z. B. auf Glas, zersetzend wirken und deßhalb Gefäße davon oder von Porcellan mehr oder weniger von den Fluorverbindungen zerstört werden und nur Gefäße von Gold, Platin oder Blei zu ihrer Darstellung geeignet sind. Von technischem Interesse sind unter den Fluorverbindungen nur die natürlich vorkommende mit dem Kalkmetall, der Flußspath, und die auf dem Wege der Kunst erzeugte mit Wasserstoff, die Fluorwasserstoffsäure oder Flußspathsäure, welche ganz auf dieselbe Weise dargestellt wird, wie die Salzsäure, indem nemlich statt des Kochsalzes Flußspath mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Der Flußspath besteht aus 20 Th. Kalkmetall und 18,8 Th. Fluor und wird dann durch das Hydratwasser der Schwefelsäure in der Weise zersetzt, daß sich dessen Sauerstoff mit dem Kalkmetall zu Kalk und dieser mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kalk, der frei gewordene Wasserstoff aber mit dem Fluor zu Fluorwasserstoff zusammentritt, welcher sich bei einer niedrigen Temperatur zu einer tropfbaren Flüssigkeit verbindet, die auf 1 Th. Wasserstoff 18,8 Thl. Fluor enthält, also aus gleichen Mischungsgewichten besteht und hierin ganz dem Chlorwasserstoff u. s. w. entspricht. Will man diese Säure darstellen, so bedient man sich am besten eines kleinen bleiernen Destillirapparates, welcher aus einem Kessel, einem Helm und einer röhrenförmigen Vorlage besteht, die in ein mit eiskaltem Wasser oder Schnee angefülltes Gefäß gesetzt wird, und bringt in den Kessel gepulverten kieselfreien Flußspath und die 1½- bis 2fache Menge concentrirte Schwefelsäure, vermengt beide so viel als möglich durch Umschwenken oder Umrühren mit einem Bleistab, setzt dann den Helm mit der Vorlage auf und erhitzt den Inhalt des Kessels durch die Flamme einer Weingeistlampe, wobei der Proceß von statten geht und die gebildete Fluorwasserstoffsäure in der abgekühlten Vorlage verdichtet wird. Man erhält die Verbindung als eine wasserhelle, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche schon bei 15° siedet und einen auf Lunge und Haut höchst nachtheilig wirkenden Dampf ausstößt und, als Flüssig-

Fluorwasserstoffsäure:

Zusammensetzung;

Eigenschaften.

keit auf die Haut gebracht, ungemein schnell eine höchst schmerzhafte Eiterung veranlaßt; man verfährt deßhalb zweckmäßiger, die Fluorwasserstoffsäure bei ihrer Bereitung sogleich in Wasser zu leiten, worin sie sich sehr reichlich und unter Wärmeentwicklung auflöst und nach der Sättigung eine Flüssigkeit von 35,37 % Säuregehalt darstellt. Die wässerige, wie die wasserfreie Säure verhält sich gegen Metalle und Metalloxyde wie die Salzsäure und es entstehen hier entweder unter Freiwerden von Wasserstoff oder unter Bildung von Wasser Fluormetalle. Die große Verwandtschaft des in der Fluorwasserstoffsäure enthaltenen Fluors zum Kiesel, selbst wenn dieser an andere Körper gebunden ist, macht dieselbe nicht nur zu einem sehr geeigneten Aufschließungsmittel (Zersetzungsmittel) für kieselhaltige Mineralien, sondern auch zu einem Aetzmittel auf Glas, und sie wird auch häufig für beide Zwecke benutzt. Beim Glasätzen kann man auf doppelte Weise verfahren, je nachdem man eine matte oder eine polirte Zeichnung bezweckt. Fürerst hat man die Glasfläche, auf welcher die Zeichnung angebracht werden soll, mit einer schwachen Decke von Wachs zu überziehen, was man auf die Weise bewerkstelligt, daß man den vollkommen gereinigten Gegenstand vorsichtig bis dahin erwärmt, wo das Wachs in Fluß kommt und durch Hin- und Herwenden gleichmäßig auf der Glasfläche verbreitet werden kann und beim Erkalten haften bleibt; dann macht man mittels einer Nadel oder eines anderen passenden Instrumentes die Zeichnung in die Wachsdecke so, daß jeder beabsichtigte Zug die Glasfläche in der gehörigen Stärke bloß legt (genaue Copien von Zeichnungen lassen sich auf Glasplatten leicht ausführen, wenn dieselben nach dem Belegen mit Wachs auf die Papierzeichnung gelegt und diese, gegen das Fenster gehalten, in ihren einzelnen Theilen auf das Wachs übertragen wird). Den auf diese Weise vorbereiteten Gegenstand bringt man, je nachdem eine matte oder eine polirte Zeichnung auf demselben hervorgebracht werden soll, entweder mit der Wachsdecke nach unten auf eine hinreichend große Schale von Blei, in welcher sich ein Gemische von Flußspathpulver und concentrirter Schwefelsäure befindet und schon bei gewöhnlicher Temperatur Fluor-

Glasätzen.

wasserstoff entwickelt, oder man bringt um die Zeichnung herum einen Wachsrand an und gießt in den davon begrenzten Raum eine hinreichende Quantität wässerige Fluorwasserstoffsäure. In beiden Fällen findet eine oberflächliche Zersetzung der im Wachs bloß gelegten Glasfläche statt, indem sich das Fluor mit dem Kiesel und den metallischen Grundlagen der Glasmasse (Kalium, Kalkmetall u. s. w.), der Wasserstoff aber mit dem Sauerstoff der Kieselerde und der Oxyde verbindet; bei der Einwirkung der dampfförmigen Fluorwasserstoffsäure bleiben aber die neu gebildeten Fluorverbindungen auf der angegriffenen Glasstelle liegen und veranlassen wegen ihrer Undurchsichtigkeit die matte Zeichnung, während bei Anwendung der flüssigen Fluorwasserstoffsäure die neuen Fluorverbindungen sich in dem unzersetzten Theile der Säure lösen und so die angegriffene Glasmasse ganz rein bloß legen. Nach beendigter Aetzung kann man das Wachs entweder durch Abschaben oder besser durch Waschen mit Terpentinöl entfernen.

Fluorcalcium oder Flußspath.

Der Flußspath oder das Fluorcalcium findet sich in weißen, gelben, grünen, rothen oder blauen Krystallen, deren Grundform das Oktaëder ist; häufig bildet er aber auch Würfel und mitunter auch Rhombendodekaëder, die sich sehr leicht und vollkommen durch Aufsetzen eines Messers und Aufschlagen in die Grundform umändern lassen. Sehr häufig findet sich Flußspath aber auch in derben Massen, seltner in pulveriger Gestalt. Er wird, wie bereits erwähnt, als Flußmittel beim Kupfer-, Blei-, Silber- und Eisenschmelzen benutzt und, die schöneren derben Varietäten, zu Vasen, Tafeln u. s. w. verarbeitet; auch dient er, mit Gyps und Schwerspath (schwefelsaurem Kalk und Baryt) vermengt, zum Emailüberzug auf eiserne Geschirre.

Funfzehnte und sechzehnte Vorlesung.

Ueber die Kieszeuger.

Allgemeines. Unter dem Namen **Kieszeuger** verstehen wir eine Gruppe nicht metallischer Stoffe, welche sich nicht nur durch ihr gemeinschaftliches Vorkommen in den sog. Kiesen oder Blenden, sondern auch durch die Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten und noch insbesonders dadurch auszeichnen, daß sie noch genauer als die Salzzeuger (s. S. 278. Anmerkung) in Beziehung auf Sättigungscapacität und spec. Gewicht unter einander in einem arithmetischen Verhältniß stehen *). Zu den Kieszeugern gehören der allbekannte Schwefel, ferner das Selen und das Tellur (welche beide jedoch kein technisches Interesse haben); diese verbinden sich mit den sämmtlichen brennbaren Stoffen und zwar, wenn die Verbindung unmittelbar geschieht, unter Wärme- und Lichtentwicklung, worin sie also Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff haben und zu der größeren Gruppe der zündenden Körper gerechnet werden müssen. Sie können sich aber auch unter Wärme- und Lichtentwicklung mit dem Sauerstoff (und zwar in mehreren Verhältnissen) verbinden und lassen sich demnach auch zu den Brennern rechnen. Mit den Salzzeugern haben sie das Gemeinschaftliche, daß sie mit dem

---

*) Das Misch.-Gew. des Schwefels ist = 16, das des Tellurs = 64,25, das Produkt beider Zahlen durch 2 dividirt giebt 40,125, welche Zahl sehr nahe das Misch.-Gew. des Selens (= 39,63) ausdrückt; das Selen ist aber auch in dieser Gruppe in Beziehung auf die Verwandtschaftsstärke der mittlere Faktor, denn es wird aus seinen Verbindungen durch den Schwefel verdrängt, während es selbst die Tellurverbindungen zersetzt. Das spec. Gewicht des Schwefels ist gegen 2,0, das des Tellurs = 6,24 und das des Selens = 4,32, also bildet auch das Selen in dieser Beziehung das mittlere Glied. Die Sauerstoffverbindungen dieser drei Körper haben ebenfalls gleiche relative Zusammensetzung, wenn man auch von dem Schwefel mehrere kennt, als von dem Selen und von diesem eine mehr als vom Tellur. Alle drei bilden mit Wasserstoff Verbindungen, die gasförmig sind und aus gleichen Mischungsgewichten Radikal und Wasserstoff zusammengesetzt sind.

Wasserstoff ebenfalls, jedoch nur schwache und wenig in Wasser lösliche Wasserstoffsäuren bilden, welche unter geeigneten Umständen auf dieselbe Weise durch Metalle und Metalloxyde zersetzt werden, wie die Wasserstoffsäuren der Salzzeuger. Es entstehen nemlich unter Abscheidung von Wasserstoff oder gleichzeitiger Bildung von Wasser Schwefel-, Selen- oder Tellurmetalle, von denen die meisten eine den Oxyden derselben Metalle entsprechende Zusammensetzung haben und die sich gleich jenen basisch und sauer verhalten, also auch wieder unter einander verbinden.

Schwefel.

Der wichtigste Körper dieser Gruppe ist der Schwefel, einer derjenigen Stoffe, welcher schon im Alterthum bekannt war, indem er sich häufig gediegen, d. h. frei von anderen Körpern vorfindet; gewöhnlich ist er aber dann mit Erdarten mechanisch vermengt, noch häufiger aber mit anderen Stoffen und namentlich mit Metallen verbunden; doch findet er sich auch in großen Massen im oxydirten Zustande, als Schwefelsäure und dann mit basischen Oxyden verbunden, wie z. B. der aus schwefelsaurem Kalk bestehende Gyps in manchen Gegenden besondere Gebirgsmassen bildet. Der Schwefel findet sich aber auch im Pflanzen- und Thierreich, jedoch in geringer Menge, und namentlich in allen eiweißartigen und solchen Körpern, welche beim Faulen den Geruch nach faulen Eiern, d. h. nach Schwefelwasserstoff aushauchen. Wegen seiner Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit läßt sich der Schwefel, wenn er nur mit erdartigen Stoffen vermengt ist, leicht rein darstellen oder raffiniren; auf Sicilien und in der Nähe von Neapel, wo sich große Massen von Schwefel zwischen Kalk und Thonmergel gelagert vorfinden, wird die Schwefel-haltige Erde in besonderen Destillirapparaten, welche aus einem irdenen Geschirr mit einer gleichen helmartigen Röhre und einer nach unten mit einem Abfluß versehenen und hier in Wasser tauchenden Vorlage bestehen und von denen mehrere in einem Ofen stehen, bis zum Verdampfungspunkt des Schwefels erhitzt. Der gebildete Dampf verdichtet sich im Anfang pulverförmig, später aber, wenn die Vorlage eine höhere Temperatur erlangt hat, tropf-

Vorkommen.

Gewinnung.

barflüssig, und fließt dann in das unterhalb befindliche Wasser ab, wo er dann den sog. Rohschwefel darstellt, der zur Entfernung der mechanisch mit übergerissenen Erdtheile nochmals geschmolzen und nach dem Absetzen derselben in angefeuchtete hölzerne Formen gegossen und dann als Stangenschwefel in den Handel gebracht wird. An verschiedenen Orten unserer Erde und auch häufig in Deutschland findet sich Eisen mit einem Ueberschuß von Schwefel verbunden, von dem die Verbindung, welche den Namen Schwefelkies führt, beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen $\frac{2}{5}$ entläßt oder, da sie aus 28 Th. (1 M.=G.) Eisen und 32 Th. (2 M.=G.) Schwefel besteht, überhaupt über $21\frac{9}{0}$ giebt. Diese Zersetzung wird im Großen in Röhren oder Retorten mit Vorlagen oder auch in besonders dazu eingerichteten Oefen mit absteigenden Condensatoren ausgeführt und der Rückstand, welcher Schwefelbrand genannt wird und ein weniger geschwefeltes Eisen ist, durch Aussetzen an feuchter Luft oxydirt und dann zur Gewinnung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) benutzt.

Eigenschaften.

Der Schwefel besitzt eine eigenthümliche Farbe, die mit schwefelgelb bezeichnet wird, und ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; betrachtet man ihn auf einer frischen Bruchfläche, so findet man diese strahlig, blättrig und schimmernd, was dadurch hervorgebracht wird, daß die ganze Schwefelmasse eine Zusammenhäufung kleiner Krystalle ist; man bezeichnet deßhalb den Schwefel in Masse als einen krystallinischen Körper. Die Form der einzelnen Krystalle ist die eines spitzen Rhomboëders und man kann dieselben isolirt und größer dadurch erhalten, daß man Schwefel in seiner Verbindung mit Kohlenstoff (in sog. Schwefelalkohol) löst und die Lösung der freiwilligen, d. h. der durch das Aussetzen an die Luft bedingten Verdunstung überläßt, wobei man mitunter sehr schöne Krystalle von der angegebenen Form erhält, welche man behufs der Beschauung, wie überhaupt jeden anderen schön krystallisirten Körper, zur Erhaltung der Form bei der Berührung nur zwischen die Fingerspitzen nehmen darf. In dieser Form findet sich auch mitunter

Krystallformen.

der gediegene Schwefel und er ist dann, oder auch künstlich krystallisirt, immer mehr oder weniger durchscheinend. Erhitzt man den Schwefel in einer Schale etwas über den Kochpunkt des Wassers, auf 112° C., so kommt er in Fluß oder er schmilzt und verwandelt sich in eine dünne, bräunliche Flüssigkeit; überläßt man dann eine größere Quantität desselben, etwa ½ Pfund, der ruhigen Abkühlung, bis ihre Oberfläche eben wieder erstarrt ist, macht in dieselbe eine Oeffnung und gießt den noch flüssigen Theil aus, so erhält man eine Zusammenhäufung isolirter Schwefelkrystalle von einer krystallinischen Schwefelwand umgeben, welche sich beim Durchsägen als schiefe rhombische Säulen darstellen. Diese Krystalle sind im Momente ihrer Bildung durchsichtig, werden jedoch bei der geringsten Erschütterung oder Berührung undurchsichtig und behalten zwar hierbei die äußere Form, aber die an einander liegenden kleinsten Krystalle sind in das oktaëdrische System übergegangen. Man hat also hier zwei verschiedene Formen eines und desselben Körpers, die sich nicht allein in der Gestalt, sondern auch in dem spec. Gew. verschieden zeigen, denn das spec. Gewicht des oktaëdrischen Schwefels ist = 2,0454, das des rhombischen aber nur = 1,982. Der Schwefel läßt sich aber auch in den vollkommen amorphen Zustand überführen; erhitzt man ihn in hinreichender Menge in einer Glasröhre weiter als zu seinem Schmelzpunkt erforderlich ist, auf 160°, so wird der geschmolzene Schwefel nicht dünnflüssiger, sondern dickflüssig und braun, bei 250° sogar ganz zähe und man kann in diesem Punkt die Glasröhre umwenden, ohne zu befürchten, daß etwas herablaufe. Läßt man dann die Röhre wieder abkühlen, so wird der geschmolzene Schwefel erst dick-, später wieder ganz dünnflüssig und endlich bei 111° beginnt die Krystallisation; bringt man hingegen den bis 250° erhitzten Schwefel in Wasser, so behält er die braune Farbe und die Zähigkeit, so daß er sich nach dem Erkalten in Fäden ziehen läßt; in diesem Zustand, wo der Schwefel keine Spur von Krystallisation zeigt, hat er ein noch geringeres spec. Gewicht (= 1,957) als der rhombische; er behält diesen Zustand der Formlosigkeit (Amorphie) mehrere Tage, wo er dann

Amorpher Schwefel.

ohne wahrnehmbare äußere Veranlassung in gewöhnlichen krystallinischen gelben Schwefel übergeht. Dieser weiche Schwefel wird zum Abdrücken von Münzen benutzt. Erhitzt man den Schwefel in einer hinreichend langen Röhre über 250°, so wird er wieder flüssiger und etwas über 400° kommt er ins Sieden, wobei er sich in einen braunen Dampf verwandelt, welcher sich an der kälteren Stelle der Glasröhre in der Form eines gelben Pulvers, später aber, wenn die Temperatur der ganzen Röhre höher gestiegen ist, als eine braune Flüssigkeit verdichtet; kühlt man hingegen den über den schmelzenden Schwefel befindlichen Theil der Röhre fortwährend ab, so verwandelt sich der ganze Dampf in ein gelbes Pulver, wovon man sich am besten überzeugen kann, wenn man Schwefel in einer kurzhalsigen Retorte bis zum Sieden erhitzt und den Dampf in eine kühl gehaltene, leere Flasche leitet, wo man alsbald eine größere Menge eines feinen gelben Schwefelpulvers erhalten wird. Dieses führt den Namen **sublimirter Schwefel** oder auch **Schwefelblumen**, weil man früherhin die krystallinischen oder pulverigen Sublimate, welche mancherlei Körper bei der Erhitzung für sich geben, Blumen nannte, und wird im Großen bereitet, indem man den Schwefel in einem großen Kessel über welchen ein mit atmosphärischer Luft gefüllter, gemauerter Raum befindlich ist und dieser durch eine weite Oeffnung mit einer großen gemauerten Kammer, welche 2—5000 Kubikfuß Rauminhalt hat, in Verbindung steht, bis zum Sieden erhitzt. Der hierbei sich bildende Dampf vermischt sich mit der darüber befindlichen ebenfalls erhitzten atmosphärischen Luft und dringt mit dieser nach der großen Kammer, wo sich der Schwefeldampf verdichtet und die atmosphärische Luft abkühlt, während inzwischen der ausgetriebene Dampf aus dem erhitzten Schwefel und die atmosphärische Luft durch Zufluß aus der großen Kammer ersetzt und so die Sublimation unterhalten wird. Hierbei verbrennt ein geringer Theil des Schwefels durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu einer sauren Verbindung, welche sich in Verbindung mit der atmosphärischen Feuchtigkeit niederschlägt und den Schwefelblumen eine saure Reaction ertheilt, die jedoch leicht durch

Schwefelblumen.

Gefällter Schwefel.

Waschen mit Wasser entfernt wird. — In einer weit zarteren Beschaffenheit, von einer helleren Farbe und in einer medicinisch weit kräftiger wirkenden Form wird der Schwefel aus mehreren seiner Verbindungen abgeschieden; bringt man z. B. reine Seifensiederlauge (Aetzkalilösung) in einem reinen eisernen oder gläsernen Gefäße bis zum Sieden und setzt dann in kleinen Quantitäten gepulverten oder sublimirten Schwefel zu, so wird sich eine große Menge desselben auflösen und beim Erkalten gelöst bleiben, indem hierbei das Kali zum Theil zersetzt und reducirt wird, hierbei aber auch zugleich Schwefel in mehr oder minder großer Menge bindet, während der unzersetzte Theil des Kali sich mit einer hierbei durch den abgeschiedenen Sauerstoff des Kalis gebildeten Säure des Schwefels, welche unterschwefelige Säure genannt wird, verbindet ($2\,KO + 6\,S = KS_5 + KO, SO$ oder $4\,KO + 18\,S = 3\,KS_5 + KO, 3\,SO$.) Beide Verbindungen sind aber in kaltem Wasser löslich. Setzt man hierauf zu der erkalteten hellen Lösung in kleinen Quantitäten Salzsäure, so wird sich eine eigenthümliche, höchst stinkende Gasart, die wir bald unter dem Namen Schwefelwasserstoff kennen lernen, entwickeln, aber zugleich auch die Abscheidung eines weißlichgelben Pulvers wahrnehmbar werden, welches reiner gefällter Schwefel ist und, da es in seinem in Wasser aufgeschlemmten Zustand diesem ein milchiges Ansehen giebt, Schwefelmilch genannt wird. Der Vorgang bei der Abscheidung des Schwefels ist hierbei zweierlei, indem nemlich einerseits das geschwefelte Kalium, welches mehr als ein Mischungsgewicht Schwefel enthält, den Ueberschuß desselben bei der Berührung mit Salzsäure fallen läßt und sich selbst unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in Chlorkalium verwandelt, was, wenn wir z. B. in der Flüssigkeit Fünffach-Schwefelkalium (KS_5) gelöst haben, sich leicht durch die Formel $KS_5 + ClH = KCl + SH + 4\,S$ erklären läßt, anderseits aber durch die Salzsäure das gleichzeitig vorhandene unterschwefeligsaure Kali zersetzt, Chlorkalium und Wasser gebildet und unterschwefelige Säure abgeschieden wird, diese aber sogleich in Schwefel und schwefelige Säure zerfällt, welche letztere aber wiederum durch den aus dem Schwefel-

kalium gebildeten Schwefelwasserstoff in der Weise zersetzt wird, daß sich der Wasserstoff und Sauerstoff der beiden Schwefelverbindungen zu Wasser vereinigen und Schwefel abscheidet, welche Processe durch die Formeln $KO, SO + ClH = KCl + HO + SO$, ferner $2SO = SO_2 + S$ und $SO_2 + 2SH = 3S + 2HO$ versinnlicht werden. Besonders schön erhält man den gefällten Schwefel, wenn man in eine verdünnte Auflösung von schwefeliger Säure in reinem Wasser so lange Schwefelwasserstoffgas einströmen läßt, bis dieses unzersetzt wieder entweicht.

Anderweite Eigenschaften des Schwefels.

Der Schwefel hat weder Geruch noch Geschmack; nur beim Reiben zeigt er einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch, welcher dem gleicht, wie er sich an Elektrisirmaschinen entwickelt und in der That ist derselbe nur elektrischen Ursprungs, indem der Schwefel beim Reiben ungemein elektrisch wird, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine Schwefelstange einige Male an einem Stück Tuch reibt und ihn dann in einer Entfernung von leichten Körpern z. B. von Papierschnitzeln hält, welche davon angezogen und einige Zeit fest gehalten werden.

Prüfung des Schwefels:

Da der Schwefel immer nur fabrikmäßig dargestellt und hierbei gewöhnlich nicht mit den gehörigen Vorsichtsmaßregeln verfahren wird, so ist er meist mehr oder weniger verunreinigt. Sind diese Verunreinigungen durch feuerbeständige Stoffe, wie durch erdige oder mineralische Theile, welche bei der Schmelzung oder Sublimation mechanisch mit fortgerissen wurden, bedingt, so lassen sie sich leicht nachweisen, indem man Schwefel in einer hinreichend langen, an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorsichtig bis zum Verdampfen erhitzt, wo jene Körper zurückbleiben und nöthigen Falles weiter untersucht werden können. Für die meisten technischen Zwecke sind aber derartige Beimengungen ohne Einfluß, wenn sie nicht in so großer Menge vorhanden sind, daß sie den Werth des Schwefels herabsetzen. Eine sehr gefährliche und häufige Verunreinigung

auf Arsen.

des Schwefels ist aber die mit Arsen, wodurch er zur Darstellung vieler technischer und pharmaceutischer Präparate untauglich wird. Der Techniker muß sich demnach von der Gegenwart oder Abwesenheit des Arsens in dem käuflichen Schwefel jedesmal zu überzeugen suchen, ehe er ihn verarbeitet. Man verfährt dabei am Einfachsten auf die Weise, daß man den gepulverten Schwefel (oder die Schwefelblumen) mit der vierfachen Gewichtsmenge reinen gepulverten Salpeter vermengt und das Gemenge nach und nach in kleinen Quantitäten in einen bis zum Glühen erhitzten hessischen oder (im Kleinen) porcellanen Schmelztiegel einträgt, wobei jedesmal eine schwache Verpuffung und starke Lichtentwicklung eintritt, worauf man noch einige Zeit die Schmelzung fortsetzt. Durch den Sauerstoff der in dem Salpeter enthaltenen Salpetersäure wird der Schwefel und, wenn Arsen vorhanden ist, dieses vollkommen oxydirt und in Schwefelsäure und Arsensäure verwandelt, welche sich mit dem Kali des Salpeters zu schwefelsaurem und arsensaurem Kali verbinden. Diese beiden Salze sind in Wasser löslich und werden, um den Arsen nachzuweisen, in der wässerigen Lösung mit so viel Salzsäure vermischt, daß die Flüssigkeit eine deutliche saure Reaktion zeigt, d. h. blaues Lakmuspapier roth färbt, worauf man in die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas strömen läßt, bis diese vollständig damit gesättigt ist und stark nach faulen Eiern riecht. Enthält der in Untersuchung genommene Schwefel Arsen, so wird sich, je nach der Menge desselben, in längerer oder kürzerer Zeit und in geringerer oder größerer Menge ein gelber Niederschlag bilden, welcher aus Schwefelarsen besteht. Da jedoch der Schwefel auch Metalle beigemischt oder chemisch gebunden enthalten kann, welche, auf dieselbe Weise behandelt, einen gleichen oder ähnlichen Niederschlag geben, so ist das Auftreten dieses gelben Niederschlages nicht als bestimmtes Zeichen der Gegenwart des Arsens anzusehen und er muß deßhalb weiter untersucht werden, was auf die später beim Arsen anzugebende Weise geschieht. Auch kann man den Schwefel im gepulverten Zustande mit verdünntem Ammoniakwasser längere Zeit digeriren, wobei sich, wenn er

Arsen enthält, dieses als Schwefelarsen auflöst und nach dem Sättigen der hellen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas beim Vermischen mit einer hinreichenden Menge Salzsäure als ein gelber Niederschlag wieder abscheidet. Selbst in der Schwefelmilch kann Arsen enthalten sein, wenn der hierzu verwendete Schwefel oder die zur Fällung dienende Säure arsenhaltig ist, weßhalb der Apotheker bei der Darstellung dieses Präparates seine Prüfung nicht allein auf den Schwefel beschränken darf, sondern auch auf die Säure ausdehnen muß.

Verhalten des Schwefels gegen Sauerstoff.

In der atmosphärischen Luft oder in reinem Sauerstoffgas zeigt sich der Schwefel bei gewöhnlicher oder einer seinen Schmelzpunkt nicht übersteigenden Temperatur unveränderlich; erhitzt man ihn aber in einer der genannten Luftarten höher, so entzündet er sich und verbrennt mit einer blaßbläulichen Flamme zu einer gasförmigen Verbindung, welche aus gleichen Gew.-Th. oder 1 Misch.-Gew. Schwefel und 2 Misch.-Gew. Sauerstoff besteht, und wegen ihrer sauren Natur und deßhalb, daß sie noch nicht die höchste Oxydationsstufe des Schwefels ist, schwefelige Säure genannt wird. Die Darstellung dieser Säure durch Verbrennung des Schwefels ist aber für die meisten Zwecke unpraktisch, und man gewinnt sie entweder durch theilweise Desoxydation der Schwefelsäure oder durch Erhitzen eines sauerstoffreichen Metalloxydes mit Schwefel. Verfährt man auf erstere Weise, so wird gewöhnlich Kohle oder Kupfer benutzt, indem man die eine oder das andere in einer Retorte (oder in einem Kolben) mit sog. englischer Schwefelsäure erhitzt und das auftretende Gas in mit Quecksilber gefüllten und damit gesperrten Gefäßen auffammelt. Man hat hierbei auf 1 Misch.-Gew. oder 6 Gew.-Th. Kohle oder 32 Gew.-Th. Kupfer 2 Misch.-Gew. oder 98 Gew.-Th. Schwefelsäurehydrat zu nehmen und erhält im ersteren Fall 22 Gew.-Th. Kohlensäure und 64 G.-Th. schwefelige Säure, im letzteren Falle statt der Kohlensäure aber 1 Misch.-Gew. oder 80 Gew.-Theile schwefelsaures Kupferoxyd; der Proceß läßt sich einfach durch die Formeln $C + 2\,SO_3,\ HO = CO_2$

Schwefelige Säure.

Darstellung.

$+ 2 SO_2 + HO$ und $Cu + 2 SO_3, HO = CuO, SO_3 + SO_2 + 2 HO$ ausdrücken. Bei der Darstellung der schwefeligen Säure mittels Schwefel- und Metalloxyde hat man, je nach deren Sauerstoffgehalt, eine größere oder geringere Menge Schwefel anzuwenden; am besten eignet sich hierzu der sauerstoffreiche und billige Braunstein (Mangansuperoxyd $= MnO_2$), welcher mit 2 Misch.-Gew. Schwefel oder auch 44 Th. von jenem mit 32 Th. von diesem vermischt in einer Retorte so lange erhitzt wird, als noch Luftblasen auftreten, wobei man die zuerst auftretenden Theile wegen ihrer Vermengung mit atmosphärischer Luft entweichen läßt. Die Bildung der schwefeligen Säure läßt sich für diese Darstellungsweise durch die Formel $MnO_2 + 2 S = SO_2 + MnS$ ausdrücken.

Eigenschaften.

Die schwefelige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, läßt sich aber, wie das Ammoniak und mehrere andere Gasarten, durch einen starken Druck und bei niedriger Temperatur zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten, welche wasserhell ist, schon bei — 10° siedet und beim Verdunsten an der Luft eine Temperaturerniedrigung bis auf — 57° bewirkt, weßhalb man sie auch zur Erregung sehr niedriger Temperaturgrade benutzt. Die schwefelige Säure hat den eigenthümlich stechenden Geruch des verbrennenden Schwefels und einen sauren Geschmack, ist nicht athembar und unterhält nicht das Verbrennen, welche beide Eigenschaften im gemeinen Leben in Anwendung gebracht werden, wie man z. B. das Ungeziefer an Bäumen ohne alle Beschädigung der letzteren leicht durch Räuchern mit brennendem Schwefel, welcher, zu diesem Zweck auf Papier oder Leinwandstreifen eingeschmolzen, an hinreichend langen Stangen befestigt ist, tödten kann und Feuersbrünste in Schornsteinen durch Abbrennen von Schwefel löscht. Da, wie (S. 258.) angeführt, der Essigsäurebildungsproceß nichts anderes als ein Oxydations- oder Verbrennungsproceß des Weingeistes ist, so kann derselbe ebenfalls durch schwefelige Säure vernichtet werden und man benutzt dieselbe schon seit langen Zeiten, um weingeisthaltige Flüssigkeiten, namentlich aber den Wein gegen das Sauerwerden zu schützen, indem

man sog. Einschlag, d. h. mit Schwefel überzogene Papier- oder Leinwandstreifen, angezündet in das leere Weinfaß bringt und hier abbrennen läßt, dann aber den Wein auffüllt. Es ist jedoch für diese Anwendung der Schwefel zuvor genau auf Arsen zu prüfen, indem dieses ebenfalls verbrennt und sich in eine höchst giftige Substanz verwandelt, welche dann von dem Wein aufgelöst wird und wahrscheinlich die Ursache ist, daß manche geschwefelte Weine ein allgemeines Uebelbefinden verursachen.

Auflöslichkeit in Wasser u. Weingeist.

Die schwefelige Säure löst sich in ziemlicher Menge in Wasser, da 1 Raumtheil von diesem gegen 40 Raumtheile von jener aufnehmen kann; die Lösung hat den Geruch und Geschmack des Gases. In noch größerer Menge löst sich dieses Gas in Weingeist, welcher davon das 116fache seines Volumens aufnimmt. Diese Lösungen nehmen beim längeren Aufbewahren an der atmosphärischen Luft Sauerstoff auf, so daß sich die schwefelige Säure in Schwefelsäure verwandelt, weßhalb die wässerige Lösung, wenn sie zu einem der sogleich anzuführenden Zwecke benutzt werden soll, immer frisch bereitet werden muß. Auch aus mehreren oxydirten Substanzen zieht die schwefelige Säure den Sauerstoff an und sie wird deßhalb zur Desoxydation der Chromsäure, der Selensäure u. s. w. benutzt; aus den Silbersalzlösungen schlägt sie durch Aufnahme des Sauerstoffes der Basis metallisches Silber nieder und man benutzt diese Eigenschaft, um die Gegenwart von schwefeliger Säure in Flüssigkeiten nachzuweisen. Ganz besonders von Wichtigkeit ist die Eigenschaft derselben, der salpetrigen Säure $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffes zu entziehen und diese in Stickstoffoxydgas, sich selbst aber in Schwefelsäure zu verwandeln, worauf die Fabrikation der englischen Schwefelsäure beruht.

Erkennung der schwefeligen Säure.

Bleichende Kraft der schwefeligen Säure.

Die schwefelige Säure oder ihre wässerige Lösung wirkt auf die farbigen Pflanzen- und Thierstoffe bleichend, indem sich entweder die Säure mit dem Farbstoff zu einem farblosen Körper verbindet oder indem sie denselben einen anderen Farbenton ertheilt oder ihn gänzlich zerstört. Das erstere ist

z. B. der Fall mit dem rothen Farbstoff der Centifolien; taucht man eine Rose in schwefeligsaures Wasser, so wird sie eben so gebleicht wie in Chlorwasser; bringt man aber nachher die Rose in sehr verdünnte Schwefelsäure, so erhält sie ihre ursprüngliche Farbe wieder, während die mit Chlorwasser gebleichte weiß bleibt, wonach also der Farbstoff mit der schwefeligen Säure eine farblose Verbindung eingeht, die nach Art der salzartigen Körper durch die mächtigere Schwefelsäure wieder zersetzt wird, während sich der Farbstoff durch das Chlor gänzlich desorganisirt. Bringt man zu dem hochrothen Aufguß der Cochenille schwefeligsaures Wasser, so tritt der zweite Fall der Einwirkung ein, indem die Farbe ohne Abscheidung irgend einer Substanz in gelbroth übergeht. Läßt man auf eine wässerige Abkochung des Fernambuks schwefelige Säure einwirken, so wird der Farbstoff in der Art zersetzt, daß er sich in bräunlichen Flocken abscheidet. Man benutzt die schwefelige Säure auch technisch zum Bleichen verschiedener Pflanzen- und Thierstoffe, wie der Stroh- und Holzgeflechte, des fleckigen Leinenzeugs, der Seide, der wollenen Garne, Tuche, des Casimirs, der Darmsaiten, Badeschwämme, Knochengallerte u. s. w. und verfährt dabei auf doppelte Weise, indem man entweder die befeuchteten Gegenstände in verschließbaren Behältern aufhängt, auf deren Boden Schwefel abgebrannt und dann der Deckel geschlossen wird, oder, da hierbei nicht immer eine gleichmäßige Bleichung bewerkstelligt werden kann, die zu bleichenden Gegenstände in schwefeligsaures Wasser eintaucht. Die Bleichung ist aber meist nicht sehr dauerhaft, indem gewöhnlich, wie z. B. an gebleichten Strohhüten, durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffgases auf die gebundene schwefelige Säure die ursprüngliche Farbe mehr oder minder rasch wieder hervorgerufen wird.

Schwefeligsaure Salze.

Leitet man die schwefelige Säure in Ammoniakwasser oder in ein anderes reines oder kohlensaures Alkali, so wird sie von der Basis (und unter Entwicklung von Kohlensäure) gebunden und giebt ein schwefeligsaures Salz, welches zwar keinen Geruch, aber den besonderen schwefeligen Geschmack

besitzt. Man hat das schwefeligsaure Kali und Natron zur Bleichung empfohlen, indem man sie in ihren wässerigen Lösungen mit Schwefelsäure vermischen und durch das Freiwerden der schwefeligen Säure auf gefärbte Gegenstände bleichend machen soll; da aber die genannten schwefeligsauren Salze noch rascher Sauerstoff anziehen, als die wässerige Lösung der reinen Säure, so verlieren sie sehr bald ihre bleichende Kraft. Das schwefeligsaure Natron (erhalten durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine Lösung von kohlensaurem Natron und Verdunsten der neutralen Flüssigkeit zur Krystallisation) kommt unter dem Namen Antichlor im Handel vor und wird dazu benutzt, das in Zeugen bei der Fixbleiche (Chlorbleiche) etwa zurückgebliebene Chlor zu binden und zur weiteren Einwirkung auf die Pflanzenfaser unschädlich zu machen.

Unterschwefelige Säure.

Bringt man die wässerige Lösung der schwefeligen Säure mit Eisen oder Zink zusammen, so entziehen diese Metalle jener die Hälfte ihres Sauerstoffes und es entstehen die Salze einer neuen Säure, welche aus 16 Gew.-Th. Schwefel und 8 Gew.-Th. Sauerstoff oder aus gleichen Mischungsgewichten dieser Körper besteht und unterschwefelige Säure genannt, und deren Zusammensetzung durch S_2O_2 ausgedrückt wird, aber für sich nicht isolirt dargestellt werden kann, da sie bei der Zersetzung ihrer Salze durch eine stärkere Säure sogleich in Schwefel und schwefelige Säure zerfällt. Diese Säure ist besonders deßhalb von Interesse, weil sie sich bei der Darstellung der Schwefelalkalimetalle auf nassem Wege bildet und oft einen Bestandtheil der käuflichen Soda ausmacht, worin man sie durch ihr Verhalten gegen salpetersaures Quecksilberoxydul erkennt, indem sie in diesem einen schwarzen Niederschlag verursacht, was reine Soda nicht bewerkstelligt.

Unterschwefelsäure.

Leitet man schwefelige Säure in Wasser, worin Braunstein (Mangansuperoxyd) aufgeschwemmt enthalten ist, so nimmt sie noch ½ Misch.-Gew. Sauerstoff auf und verwandelt sich in Unterschwefelsäure, welche aus 16 Gew.-Th. oder 1 Misch.-Gew. Schwefel und 20 Gew.-Th. oder

$2\frac{1}{2}$ Misch.-Gew. Sauerstoff besteht; in den neutralen Salzen dieser Säure sind aber auf 1 Misch.-Gew. Sauerstoff der Basis 5 Misch.-Gew. Sauerstoff der Säure enthalten, weßhalb deren Zusammensetzung und Mischungsgewicht durch die Formel S_2O_5 und die Zahl 72 ausgedrückt werden muß. Zergliedert man diese Formel, so kann man die Unterschwefelsäure als eine Verbindung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure betrachten ($S_2O_5 = SO_2 + SO_3$), und wirklich zerfällt sie in diese beiden Verbindungen, wenn man die wässerige Lösung verdunstet und dann stark erhitzt; auch ihre Salze zerfallen beim Erhitzen in entweichende schwefelige Säure und zurückbleibendes schwefelsaures Salz.

Andere saure Oxydationsstufen des Schwefels.

Wenn man ein schwefeligsaures oder unterschwefelsaures Salz mit Schwefel digerirt, so bildet sich eine Säure, welche 1 Misch.-Gew. Schwefel mehr enthält, als die Unterschwefelsäure und demnach der Formel S_3O_5 entsprechend zusammengesetzt ist. Digerirt man ein unterschwefeligsaures Salz mit Jod, so wird der Säure des Salzes $\frac{1}{5}$ Schwefel entzogen und es entsteht eine neue Säure, deren Zusammensetzung durch die Formel S_4O_5 ausgedrückt wird. Läßt man hingegen Schwefelwasserstoff auf schwefelige Säure wirken, so verbindet sich unter gewissen Umständen der Wasserstoff mit einem Theil des Sauerstoffes der schwefeligen Säure und der Schwefel des Schwefelwasserstoffes mit der theilweise desoxydirten schwefeligen Säure zu einer neuen Säure, welche wie die unterschwefelige Säure zusammengesetzt ist, aber eine geringere Sättigungscapacität besitzt, so daß ihre Zusammensetzung durch S_5O_5 ausgedrückt werden muß. Diese Säuren haben nur ein rein wissenschaftliches Interesse.

Schwefelsäure.

Wird die wässerige Lösung der schwefeligen Säure dem Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so oxydirt sie sich, wie bereits (S. 340.) angeführt und verwandelt sich langsam in eine neue Säure, in Schwefelsäure, welche auf 16 Gew.-Th. oder 1 Misch.-Gew. Schwefel 24 Gew.-Th. oder 3 Misch.-Gew. Sauerstoff enthält und in der chemischen Zeichensprache durch SO_3 ausgedrückt wird. Sehr schnell

erfolgt diese Umwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure, wenn jene mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft und Wasserdämpfen über erhitztes fein zertheiltes Platin oder mit einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs in Berührung ist. Bringt man in ein Gefäß, worin feuchte schwefelige Säure enthalten ist, etwas Salpetersäure, so wird jene ziemlich bald ihren Geruch verlieren und das Gefäß sich, wenn eine hinreichende Menge von Salpetersäure vorhanden war, mit dem rothgelben Dampf der salpetrigen Säure anfüllen, indem die schwefelige Säure der Salpetersäure $\frac{2}{5}$ ihres Sauerstoffes entzieht ($2 SO_2 + NO_5 = 2 SO_3 + NO_3$), um in Schwefelsäure verwandelt zu werden. Ist hingegen nicht hinreichende Salpetersäure zu der schwefeligen Säure gesetzt worden, so entzieht diese der ersteren noch $\frac{1}{5}$ Sauerstoff mehr und verwandelt sie in Stickstoffoxydgas, welches vollkommen farblos ist. Wie bereits früher (s. S. 138.) angeführt worden, hat aber das Stickstoffoxydgas die Eigenschaft, in Berührung mit ungebundenem Sauerstoffgas, wie es z. B. in der atmosphärischen Luft enthalten ist, noch halb so viel, als es bereits enthält, von diesem aufzunehmen; dagegen hat wiederum die schwefelige Säure die Eigenschaft, der salpetrigen Säure bei Gegenwart von Wasser diejenige Menge von Sauerstoff zu entziehen, welche dieselbe bei der Bildung aus Stickstoffoxydgas aufgenommen hat, d. h. sie wieder zu Stickstoffoxydgas zu desoxydiren. Hieraus geht hervor, daß die Umwandlung einer großen Menge schwefeliger Säure in Schwefelsäure durch eine geringe Menge Stickstoffoxydgas bewerkstelligt werden kann, wenn nur immerwährend die hinreichende Masse Sauerstoffgas vorhanden ist, um jenes in salpetrige Säure verwandeln zu können.

Vorkommen. Die Schwefelsäure findet sich in der Natur fertig gebildet und zwar theils frei und in Wasser gelöst in einigen vulkanischen Quellen und Kraterseen und im Rio vinagre oder Essigfluß in Amerika, theils aber auch und meist gebunden an basische Oxyde, namentlich an Kalk, Strontian, Baryt, Bittererde, Thonerde, Eisenoxydul u. s. w., wo

sie mitunter, wie z. B. mit Kalk, als Gyps ganze Gebirgsmassen darstellt.

Darstellung:

Die Gewinnung der Schwefelsäure geschieht auf doppelte Weise, indem man entweder die gegenseitige Wechselwirkung zwischen schwefeliger und salpetriger Säure und die zwischen Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas einleitet, oder das leicht zersetzbare schwefelsaure Eisenoxyd einer starken Hitze aussetzt. Die Produkte beider Bereitungsarten unterscheiden sich dadurch, daß das auf erstere Weise bereitete an der Luft nicht raucht, dagegen das durch Zersetzung des Eisensalzes erhaltene an feuchter Luft einen dicken weißen Rauch ausstößt; hiernach wird auch im Handel nicht rauchende und rauchende Schwefelsäure unterschieden. Die nicht rauchende oder, da sie zuerst in England dargestellt worden ist, englische Schwefelsäure wird in besonderen Fabriken auf die Weise dargestellt, daß man in einem Ofen, welcher mit mehreren großen Bleikammern in Verbindung steht, schwefelige Säure durch Verbrennen des Schwefels und die nöthige Menge Stickstoffoxydgas entweder durch Aufstellen von Salpetersäure in der ersten Bleikammer erzeugt oder auch über den verbrennenden Schwefel eine Schale mit $\frac{8}{0}$ Salpeter und $\frac{5}{0}$ Schwefelsäure aufstellt, woraus sich Salpetersäure entwickelt und mit der schwefeligen Säure in Berührung zu Stickstoffoxydgas desoxydirt wird, oder endlich, daß man salpetrige Säure oder Stickstoffoxydgas in einem besondern Apparat z. B. durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker, wo als Nebenprodukt Oxalsäure gewonnen wird, entwickelt und nach der Bleikammer leitet. Auf den Boden der Bleikammern giebt man so viel schwache wässerige Schwefelsäure, daß dieser einige Zoll hoch davon bedeckt ist; zugleich läßt man von Zeit zu Zeit Wasserdämpfe in die Bleikammern treten, um die gebildete Schwefelsäure zu verdichten und nach der Abkühlung damit niederzufallen. Die schwefelige Säure wirkt in den Bleikammern auf die salpetrige Säure und verwandelt diese in Stickstoffoxydgas, welches aber augenblicklich wieder durch den Sauerstoff der vorhandenen atmosphärischen

der nicht rauchenden Schwefelsäure;

Luft in salpetrige Säure verwandelt und so zur weiteren Umwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure fähig gemacht wird; von Zeit zu Zeit wird die mehr oder minder entsauerstoffte Luft entlassen und durch sauerstoffhaltige ersetzt, um den Proceß ununterbrochen fortzuführen, wobei jedoch ein kleiner Verlust an schwefeliger Säure und Stickstoffoxydgas nicht vermieden werden kann, der aber um so geringer ausfällt, je vollkommener der Apparat construirt ist. Die am Boden der Bleikammern sich ansammelnde wässerige Schwefelsäure wird von Zeit zu Zeit abgelassen, wobei man aber darauf zu sehen hat, daß ihr spec. Gewicht nicht über 1,5 steigt und nicht unter 1,35 liegt, indem sie im ersteren Falle zu viel salpetrige Säure, im letztern Falle aber zu viel schwefelige Säure gelöst enthält; sie wird nun weiter concentrirt, d. h. wasserärmer gemacht, indem man sie fürerst in bleiernen Pfannen bis auf ein spec. Gewicht von 1,7 und zuletzt in Retorten von Glas oder Platin bis zu einem spec. Gewicht von 1,85 verdunstet, wobei sie noch 18,1 $\frac{1}{0}$ Wasser enthält, was sie aber durch weiteres Erhitzen nicht entläßt, sondern dann als Ganzes verdunstet. Die rauchende Schwefelsäure wird durch Erhitzung des basischen Eisenoxydsalzes gewonnen; man stellt dieses fürerst dadurch dar, daß man Eisenvitriol, d. h. die krystallwasserhaltige neutrale Verbindung des Eisenoxyduls mit Schwefelsäure durch gelindes Erhitzen von dem Wasser befreit und dann das weißliche Pulver an der Luft noch weiter erhitzt, bis die Basis durch den Sauerstoff der Luft vollkommen in Oxyd verwandelt worden ist, welches bei der stattfindenden Temperatur mit der Säure verbunden bleibt und ein basisches Salz ($2[FeO.SO_3] + O = Fe_2O_3, 2SO_3$ *) darstellt, welches in hoher Temperatur die Säure gänzlich entläßt. Es wird zu diesem Zwecke in irdenen Retorten, welche mit Vorlagen versehen und in einem Galeerenofen eingesetzt sind, an-

der rauchenden Schwefelsäure.

*) In den neutralen schwefelsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1:3; in dem gebildeten Eisenoxydsalz sind auf 3 Anth. Sauerstoff der Basis aber nur 6 Anth. Sauerstoff der Säure enthalten, weßhalb es als ein basisches betrachtet werden muß.

fangs gelinde erhitzt, wobei eine ziemlich wasserhaltige Säure übergeht; sobald weiße Dämpfe auftreten, werden die Vorlagen durch neue ersetzt, in welchen sich bei stärkerer Erhitzung der Retorten die concentrirte rauchende Schwefelsäure verdichtet. Der Rückstand von der Erhitzung des basischen Eisensalzes ist Eisenoxyd, welches früherhin den Namen Caput mortuum führte, und theils als solches zur Darstellung verschiedener Eisenpräparate, theils aber und meist als Malerfarbe oder Putzmittel für metallene Gegenstände und zum Glattschleifen des Glases benutzt wird.

Eigenschaften.

Die durch Verbrennen des Schwefels u. s. w. erhaltene Schwefelsäure ist farblos und raucht nicht an der Luft, während die auf letztere Weise dargestellte Säure bräunlichgelb ist und an der Luft weiße Dämpfe ausstößt; beide Arten haben eine dickflüssige, ölartige Beschaffenheit, weßhalb man auch die aus dem Eisensalz gewonnene Vitriolöl nennt. Beim Erhitzen verhalten sich beide Arten verschieden; die nicht rauchende Säure läßt sich in einer Retorte bis zu einer ziemlich hohen Temperatur erhitzen, ohne etwas zu verlieren, und verdampft endlich als Ganzes. Ein anderes Verhalten zeigt die rauchende Säure; wird diese in einer Retorte, welche mit einer durch Eis abgekühlten Vorlage verbunden ist, einer gelinden Erhitzung ausgesetzt, so gehen Nebel über, die sich in der Vorlage zu asbestartigen, farblosen Krystallen verdichten. Diese Krystalle bestehen aus wasserfreier Schwefelsäure und schmelzen schon bei + 18°, bilden an der Luft durch Anziehung der Wasserdämpfe weiße Nebel und ziehen überhaupt mit einer solchen Kraft das Wasser an, daß die Vermischung beider in gehörigem Verhältniß unter einer Feuererscheinung stattfindet; die wasserfreie Schwefelsäure hat die merkwürdige Eigenschaft, Schwefel aufzulösen und damit, je nach der Menge desselben, flüssige blaue, grüne oder braune Verbindungen darzustellen. Ist aus der rauchenden Schwefelsäure die wasserfreie Säure gänzlich ausgetrieben worden, so verhält sich der Rückstand ganz wie die nichtrauchende Schwefelsäure; das spec. Gewicht ist von 1,86 bis 1,92 auf 1,85 gesunken und das Sieden beginnt wie bei der nicht-

Wasserfreie Schwefelsäure.

Schwefelsäurehydrat.

rauchenden bei 326°, wobei beide Säuren unter heftigem Stoßen (und damit verbundenem Ueberschleudern, weßhalb die Operation sehr vorsichtig unternommen werden muß) als Ganzes überdestilliren und eine wasserhelle, farblose, ölartige Flüssigkeit übergeht, welche keinen Geruch und in dem mit sehr vielem Wasser verdünnten Zustande einen sehr sauren Geschmack besitzt; sie enthält etwas über 18% Wasser chemisch gebunden und besteht demnach aus gleichen Mischungsgewichten wasserfreier Säure und Wasser (SO_3,Aq.), welches die Stelle einer Basis vertritt und auf keine andere Weise entzogen werden kann, als durch die Verbindung mit einem basischen Metalloxyd. Ein Schwefelsäurehydrat mit geringerem Wassergehalt ($2 SO_3$, Aq.) scheidet sich aus der rauchenden Schwefelsäure beim Abkühlen ab. Hat die Schwefelsäure einen 18% übersteigenden Wassergehalt, so scheiden sich aus derselben schon bei + 4° sehr regelmäßige durchsichtige Krystalle ab, welche auf 69 Th. wasserfreie Säure 31 Th. Wasser enthalten und demnach aus 1 Misch.-Gew. der ersteren und 2 Misch.-Gew. des letzteren bestehen. Das Auftreten dieser Krystalle in der käuflichen englischen Schwefelsäure, welche das aus gleichen Mischungsgewichten bestehende und in der Kälte nicht erstarrende Hydrat sein soll, giebt also ein sicheres Zeichen, daß die Säure mehr Wasser enthält und deßhalb einen geringeren Werth hat. Zu dem Wasser zeigt überhaupt die Schwefelsäure eine große Anziehungskraft; so zieht sie in Berührung mit atmosphärischer Luft deren Wasser an und kann nach und nach davon das 4 — 5fache ihres Gewichtes aufnehmen, weßhalb es nothwendig ist, die Säure immer in Gefäßen aufzubewahren, welche durch gut eingeschliffene Glasstöpsel verschlossen sind. Auch benutzt man diese wasseranziehende Eigenschaft zur Bestimmung der atmosphärischen Feuchtigkeit, worüber ein Weiteres (S. 188.) oben zu vergleichen ist. Wirken größere Mengen von tropfbarflüssigem Wasser und Schwefelsäure auf einander, so findet die Vermischung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und unter gewissen Umständen unter Herumschleudern der Flüssigkeit statt, weßhalb man sich bei dieser so häufig vorkommenden Operation vorsichtig benehmen muß, um nicht am Körper oder an den

Kleidungsstücken verletzt zu werden. Man muß bei der Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser in der S. 71. in der Anmerkung angegebenen Weise verfahren, darf aber niemals versuchen wollen, kleinere Quantitäten Wasser zu einer concentrirten Schwefelsäure mischen zu wollen, da hierbei wohl jedesmal ein Herumschleudern der Flüssigkeit eintreten würde.

Chemische Eigenschaften.

Verhalten gegen organische Verbindungen;

Die wasseranziehende Kraft der Schwefelsäure erstreckt sich nicht allein auf das Wasser als solchem, sondern auch darauf, daß sie die Elemente desselben in den meisten organischen Verbindungen bestimmt, zu Wasser zusammen zu treten, der Kohlenstoff aber abgeschieden wird. Nur einige dieser Verbindungen, wie z. B. der Indigo oder das Krapproth, widerstehen der Einwirkung der Schwefelsäure, selbst wenn diese wasserfrei ist, und erleiden keine andere Veränderung, als daß sie gelöst werden; aber eben diese Löslichkeit der genannten Farbstoffe in der Schwefelsäure benutzt man wiederum technisch, um in jenen fremde Stoffe zu zerstören und sie zur Färberei geeignet zu machen. Es ist jedoch für diese Zwecke ein Haupterforderniß, daß die Schwefelsäure frei von Salpetersäure oder von salpetriger Säure ist, indem diese beiden Säuren, wie (S. 134 und 138.) oben angeführt ist, auf alle organischen Verbindungen zersetzend wirken und diese Eigenschaft auch in ihren Verbindungen mit Schwefelsäure behalten. Da die im Handel vorkommende nichtrauchende Schwefelsäure aber meist einen Rückhalt von salpetriger Säure oder Salpetersäure hat, so eignet sie sich nicht zu dem genannten Zwecke und es wird hierzu von dem Färber die rauchende Schwefelsäure, welche, wenn sie nach der oben angegebenen Weise bereitet und sonst nicht verfälscht worden ist, nicht mit jenen Säuren verunreinigt sein kann, angewendet. Die verkohlende Eigenschaft der Schwefelsäure vermindert sich mit dem Grade der Verdünnung, wird aber durch Erhitzen oder Concentriren wieder hervorgerufen; so kann man z. B. in Schwefelsäure, welche mit der doppelten Menge Wasser verdünnt worden ist, hineingeworfenen Zucker nur leicht braun färben und erst beim

gegen Zucker;

Erhitzen und Verdunsten verkohlen, während er in der concentrirten Säure bei gewöhnlicher Temperatur bald in eine kohlige Substanz verwandelt wird. Dieses Verhalten des Zuckers in Schwefelsäure zeigt uns ein höchst praktisches und einfaches Verfahren an, diese Säure in Flüssigkeiten aufzufinden, welche damit, wie z. B. der Essig zur Verstärkung der Säure, vermischt sind; man hat weiter nichts zu thun als ein Stück Papier mit einer Zuckerlösung zu tränken, nach dem Eintrocknen an verschiedenen Stellen ein oder ein paar Tropfen Essig darauf zu bringen und diesen wieder auf einer warmen Ofenplatte eintrocknen zu lassen, wo sich dann, wenn der Essig mit Schwefelsäure verfälscht war, auf den davon berührten Stellen eine Schwärzung oder Bräunung einstellen wird, während der nebenliegende Theil farblos bleibt. Die Schwefelsäure hat in ihrem verdünnten Zustande gegen einige organische Körper eine der beschriebenen ganz entgegengesetzte Eigenschaft und kann dieselben, namentlich das Stärkmehl, in dieselbe Zuckerart verwandeln, welcher unter dem Namen Traubenzucker bekannt ist und für diesen Fall den Namen **Stärkezucker** führt. Wird nemlich Stärkmehl mit Wasser (auf 100 Th. des ersteren 500 Th. des letzteren) zu Kleister gekocht und dieser hierauf mit einer Mischung aus 10 Th. Schwefelsäure und 100 Th. Wasser 7 — 8 Stunden lang bis zum Sieden erhitzt, so wird die Flüssigkeit nach und nach ganz hell und erhält einen säuerlich süßen Geschmack; versetzt man dann die Mischung nach und nach und so lange mit gepulverter Kreide, als noch ein Aufbrausen erfolgt und bis das blaue Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird, so scheidet sich unter Entwicklung von Kohlensäure schwefelsaurer Kalk ab und aus der geklärten, nun rein süß schmeckenden Flüssigkeit erhält man durch Verdunsten 111 Th. feste Substanz, welche, wenn die Operation gehörig geleitet worden ist, aus reinem Traubenzucker besteht und keine Spur von Schwefelsäure oder (wenn man sie nach dem Eindampfen in Weingeist löste und nach dem Filtriren wieder verdunstete) von schwefelsaurem Kalk enthält. Da das in Arbeit genommene Stärkmehl bei dieser Operation um 11$\frac{0}{0}$ am Gewicht zugenommen hat und der gebildete

gegen Stärkmehl.

Stärkezucker.

Zucker keine Spur einer anderen Materie enthält, so muß diese Gewichtsvermehrung durch die Aufnahme von Wasser bedingt sein und wirklich ist dieses der Fall, denn betrachtet man die Zusammensetzung des Stärkmehls ($=C_6 H_5 O_5$) und die des Traubenzuckers ($= C_6 H_6 O_6$), so ersieht man, daß sich letzterer von ersterem durch weiter nichts unterscheidet, als daß er die Elemente von 1 Misch.-Gew. Wasser mehr enthält, und daß die Verhältnißzahlen beider Körper genau dahin weisen, jene Gewichtszunahme des Stärkmehls in dem Zuckerbildungsproceß durch die Wasseraufnahme zu erklären, denn $82 : 91 = 100 : 110, 97$. . . . Es giebt uns also die Schwefelsäure ein neues Beispiel, wie die Zusammensetzung der Elemente organischer Körper und eines zweiten durch die Gegenwart eines dritten Körpers eine Umänderung erleiden kann, ohne daß letzterer selbst verändert wird, was hier der Fall ist, denn die Schwefelsäure hat, abgesehen von ihrer Vermischung mit der Zuckerlösung, nach beendigtem Proceß noch dieselben Eigenschaften als zuvor, da sie auf die Kreide — den kohlensauren Kalk — zersetzend wirkt und damit unter Entwicklung von Kohlensäure kohlensauren Kalk giebt, aber auch beim Verdunsten der nicht neutralisirten Lösung des Zuckers diesen endlich verkohlen würde. Eine gleiche Kraft äußert die Schwefelsäure gegen Weingeist, nur daß sie hier nicht die Aufnahme, sondern die Abscheidung der Wasserelemente bedingt, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden. Bringt man nemlich in einen Kolben, welcher mit einem zweimal durchbohrten Kork verschlossen werden kann, ein erkaltetes Gemische von 5 Th. höchst rectificirtem Weingeist und 9 Th. concentrirter Schwefelsäure, setzt dann luftdicht in die eine Oeffnung des Korkes einen trompeterförmigen gebogenen Röhrentrichter, in die andere aber eine hinreichend weite, rechtwinklig gebogene Gasleitungsröhre, verbindet diese mit irgend einem passenden Kühlapparat und erhitzt dann den Inhalt des Kolbens bis zum Aufwallen, so wird bei gut geleiteter Abkühlung eine Flüssigkeit überdestilliren, welche nicht mehr Weingeist, sondern eine andere unter dem Namen Aether bekannte ist, und zugleich Wasser übergehen, welches sich von dem Aether

Aetherbildung.

scheidet und am Boden der Vorlage ansammelt. Läßt man in demselben Verhältnisse, wie der Aether und das Wasser ablaufen, fortwährend Weingeist durch den Röhrentrichter nachfließen, so kann man mit derselben Menge Schwefelsäure die 6—8fache Gewichtsmenge Weingeist in Aether und Wasser zerlegen, ohne daß die Schwefelsäure, abgesehen von einer Bräunung oder schwachen Abscheidung einer kohligen Masse, verändert wird. Der Weingeist ist eine Verbindung von 4 Misch.-Gew. Kohlenstoff, 6 Misch.-Gew. Wasserstoff und 2 Misch.-Gew. Sauerstoff ($C_4H_6O_2$), der Aether aber besteht aus 4 Misch.-Gew. Kohlenstoff, 5 Misch.-Gew. Wasserstoff und 1 Misch.-Gew. Sauerstoff (C_4H_5O) und enthält demnach 1 Aequiv. Wasserelemente weniger als der Weingeist.

Gepaarte Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure hat auch die Eigenschaft, mit verschiedenen organischen Körpern unter gewissen Bedingungen Verbindungen zu bilden, welche zwar alle Eigenschaften einer Säure haben, aber sich besonders dadurch von der reinen Schwefelsäure unterscheiden, daß sie eine geringere Sättigungscapacität haben und mit den alkalischen Erden, mit denen die Schwefelsäure wenig oder gar nicht lösliche Salze bildet, Verbindungen geben, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und daraus beim Verdunsten krystallisirt erhalten werden. Man nennt diese Verbindungen organischer Körper mit Schwefelsäure, von denen man auch mehrere mit Phosphorsäure und Salpetersäure kennt, *gepaarte Säuren*, und stellt sie auf die Weise dar, daß man den organischen Körper mit Vermeidung aller Temperaturerhöhung in der concentrirten Säure auflöst, die Flüssigkeit wiederum unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung mit Wasser verdünnt, dann mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd neutralisirt, den schwefelsauren Baryt oder das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und die Lösung entweder vorsichtig mit Schwefelsaure vermischt oder mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch die gepaarte Säure abgeschieden und durch Verdunsten in gelinder Wärme als Hydrat isolirt wird.

Die Schwefelsäure wirkt in dem concentrirten Zustand sehr kräftig und zerstörend auf die thierische Haut, weßhalb man sich beim Gebrauch vor Benetzungen oder Bespritzungen mit dieser Säure hüten muß. Hat man sich jedoch mit derselben begossen, so darf man zur Entfernung der Säure und Verminderung der Schmerzen nicht durch den Gebrauch von reinem kaltem Wasser Hülfe suchen, sondern muß sogleich eine Substanz anwenden, welche sich mit der Säure verbindet und ihre Wirkungen aufhebt. Ein solches gewöhnlich sogleich an der Hand habendes Mittel ist die unausgelaugte Holzasche, welche vermöge ihres Gehaltes an kohlensaurem Kali sogleich die Schwefelsäure neutralisirt und zu diesem Zwecke nur mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt und auf die benetzte Stelle gebracht wird, worauf man erst die verletzten Theile wie Brandwunden behandelt. Auch auf die thierische Faser wirkt die Schwefelsäure zerstörend und so können Kleidungsstücke, welche meist aus thierischen Fasern verfertigt sind, durch Bespritzen mit dieser Säure unbrauchbar gemacht werden, wenn man die verursachten Flecken, die sich bei farbigen Kleidungsstücken gewöhnlich durch eine rothe Färbung kund geben, nicht augenblicklich mit einem Holzaschenbrei oder mit Ammoniakwasser behandelt. Aus dem Angeführten geht hervor, daß auch die Schwefelsäure sehr zerstörend auf die inneren Theile des thierischen Körpers wirken und der durch Unvorsichtigkeit oder Absichtlichkeit stattgefundene Genuß der concentrirten Säure den Tod herbeiführen muß, wenn nicht schleunigst Gegenmittel angewendet werden. Zu einem solchen Gegenmittel eignet sich am besten die gebrannte und mit Wasser angerührte Magnesia, indem diese mit der Schwefelsäure ein Salz bildet, welches ohne Beschwerden in größeren Massen in dem Magen befindlich sein kann und wegen seiner den Stuhlgang befördernden Eigenschaft alsbald wieder weggeführt wird.

Verhalten gegen thierische Stoffe.

Auch auf die im Blut enthaltenen festen Stoffe wirkt die Schwefelsäure, selbst wenn sie ziemlich verdünnt ist, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in jenes einige Tropfen der verdünnten Säure gießt, wo alsbald eine Gerinnung desselben und Bräunung des geronnenen Theiles

Benutzung als blutstillendes Mittel.

eintritt; wird eine stark blutende Wunde mit verdünnter Schwefelsäure benetzt, so werden die Blutgefäße wegen der stattfindenden Gerinnung des Inhaltes verstopft und zusammengezogen, wodurch das weitere Bluten aufhört. Da man die Schwefelsäure leicht überall haben kann, so eignet sie sich zum Blutstillen ganz besonders, wenn sie gehörig mit Wasser verdünnt worden ist, und es kann durch dieselbe die erste Hülfe gewährt werden, bevor der Wundarzt zum Patienten gelangt.

Schwefelsaure Salze.

Die Schwefelsäure ist die mächtigste Säure und treibt auf nassem Wege alle übrigen Säuren aus ihren Salzen aus, mit deren Basen die schwefelsauren Salze bildend; im wasserfreien Zustand verbindet sie sich mit einigen Basen, wie mit Kalk, Magnesia und Baryt unter Feuererscheinung. Ihre in Wasser löslichen Salze (so wie auch die freie Schwefelsäure) zeichnen sich besonders dadurch aus und lassen sich leicht daran erkennen, daß sie, mit löslichen Baryt- oder Bleioxydsalzen vermischt, weiße Niederschläge geben, die sich weder in Wasser noch in Salpetersäure lösen; die unlöslichen schwefelsauren Salze werden daran erkannt, daß sie beim Erhitzen mit Kohle entweder ein Schwefelmetall geben, welches sich unter Entwicklung einer stinkenden Gasart — von Schwefelwasserstoff — in Salzsäure löst, oder Schwefel entlassen. In allen neutralen schwefelsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3; hat die Basis mehr als 1 Misch.-Gew. Sauerstoff, so muß auch von derselben so viel Schwefelsäure zum neutralen Salze aufgenommen werden, daß dieses Verhältniß eintritt. So enthält das Eisenoxyd auf 1 Misch.-Gew. Eisen $1\frac{1}{2}$ Misch.-Gew. Sauerstoff, wonach also das neutrale Salz aus 1 M.-G. Eisenoxyd und $1\frac{1}{2}$ M.-G. Schwefelsäure bestehen muß, was man, um Brüche zu vermeiden, durch Verdoppelung der Zeichen, also durch $2\,FeO_{1,5}$, $3\,SO_3$ oder Fe_2O_3, $3\,SO_3$ ausdrückt.

Anwendung und Prüfung.

Die Anwendung der Schwefelsäure ist höchst mannichfaltig und es mag nur wenig Künste oder Gewerbe geben,

bei denen diese Säure nicht auf die eine oder andere Weise Anwendung fände. Eine große Anzahl von Mineral- und Pflanzensäuren werden aus ihren Salzen durch Behandlung derselben mit Schwefelsäure gewonnen, weßhalb es von besonderem Interesse ist, sich für viele Zwecke von ihrer Reinheit zu überzeugen, was man besonders bei der englischen Schwefelsäure, die zufolge ihrer Darstellung mit verschiedenen Körpern verunreinigt sein kann, berücksichtigen muß. Die gewöhnlichen Verunreinigungen derselben sind Erd- und Metallsalze, Salzsäure, Salpetersäure oder salpetrige Säure, schwefelige Säure, bei vielen Sorten Arsen und in einigen wenigen auch Selen. Die feuerbeständigen Erd- und Metallsalze lassen sich sehr leicht nachweisen, indem man die Säure nur auf einem Platinlöffel zu verdunsten braucht, wobei jene zurückbleiben. Will man sich von der Natur derselben überzeugen, so neutralisirt man eine Quantität Säure im verdünnten Zustande mit kohlensaurem Natron und vertheilt die trübe Flüssigkeit in mehrere Gläser, um sie weiter zu untersuchen; wird in einer Probe derselben die Trübung durch einen Zusatz von Salpetersäure nicht wieder aufgehoben, so ist ein Bleisalz vorhanden; giebt eine zweite Probe nach der Aufhellung durch Salpetersäure mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, so zeigt dieses Verhalten Eisen an, während ein rothbrauner Niederschlag Kupfer kund giebt (zuweilen stellt sich auch ein gelbbrauner Niederschlag ein, welcher von Titan herrührt, das dann noch in einer besonderen neutralen Probe durch Gallustinktur an dem entstehenden rothbraunen Niederschlag constatirt wird); entsteht in einer dritten, schwach durch Salpetersäure angesäuerten Probe durch oxalsaures Kali ein weißer Niederschlag, so ist Kalk vorhanden; giebt eine vierte angesäuerte Probe mit Aetzkalilösung einen weißen voluminösen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist, so enthält die Schwefelsäure Alaunerde (Thonerde). Die Gegenwart von Kali läßt sich dadurch nachweisen, daß der Rückstand von der Verdampfung der Schwefelsäure, in wenig Wasser gelöst, mit Weinsteinsäure einen weißen und mit Platinchlorid einen gelben, in beiden Fällen krystallinischen Niederschlag

giebt. Schwieriger ist die Erkennung von beigemischten Säuren und man muß deshalb die Schwefelsäure in einer Retorte mit darin eingesenktem Thermometer und angesetzter Vorlage erhitzen, um zu sehen, ob vor dem Siedpunkt der reinen Schwefelsäure, unter 326°, eine Flüssigkeit übergeht, welche dann weiter untersucht werden muß; löst sie ein hineingeworfenes Goldblättchen auf, so enthält sie zugleich Salzsäure und Salpetersäure oder salpetrige Säure (oder vielmehr durch die Vermischung beider Säuren frei gewordenes Chlor); die Salzsäure für sich allein wird durch Entwicklung von Chlor bei der Berührung mit Braunstein und die Salpetersäure oder salpetrige Säure dadurch erkannt, daß das saure Destillat auf eine heiße, mit schwefelsaurer Indiglösung überzogene Porzellanschale getröpfelt gelbe Flecken verursacht; schwefelige Säure giebt sich in dem sauren Destillat durch die Reduktion einer eingetröpfelten Silberlösung kund. Besonders muß man die Schwefelsäure auf einen Gehalt an Arsen untersuchen, was dadurch geschieht, daß man entweder die verdünnte Säure mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, wodurch bei Gegenwart von Arsen ein gelber Niederschlag entsteht, oder daß man die Säure in dem Marsh'schen Apparat untersucht, worüber ein Weiteres beim Arsen selbst angegeben wird. Eine Verunreinigung mit Selen kann nur in solchen Schwefelsäuresorten vorkommen, welche durch Verbrennung selenhaltigen Schwefels gewonnen werden; gewöhnlich findet sich aber dann das Selen bereits in Form eines rothen Schlammes ausgeschieden; die Säure selbst kann aber auf einen Rückhalt desselben durch Vermischen und Erhitzen mit Salzsäure und einem schwefeligsauren Salze, wodurch es sich als ein feiner rother Niederschlag absondert, geprüft werden. Ein größerer Gehalt von Wasser in der Schwefelsäure wird theils durch die bei der Erhitzung in einer Retorte mit Vorlage unter 326° übergehende Flüssigkeit, theils aber durch Aräometer oder Ermittlung des spec. Gewichtes erkannt und man hat für letztere Weise besondere Tabellen entworfen, welche aus dem gefundenen spec. Gewicht den Gehalt an wasserfreier Säure angeben. Man kann aber auch nach Art der Ermittlung des Säuregehaltes

Ermittlung des Säuregehaltes.

der Salzsäure (s. S. 317.) den Gehalt irgend einer Schwefelsäure an wasserfreier Säure oder Schwefelsäurehydrat durch Marmor bestimmen, muß jedoch hierbei mittelbar verfahren, indem die Schwefelsäure mit dem Kalk eine schwerlösliche Verbindung bildet, welche auf dem Marmor haften bleibt und diesen gegen die weitere Einwirkung der Schwefelsäure schützt. Um diesem Uebelstand vorzubeugen, ersetzt man die Schwefelsäure durch ein Aequivalent einer anderen Säure z. B. durch Salzsäure, indem man in eine gewogene Quantität der zu untersuchenden und noch mit der 2 bis 6fachen Menge Wasser zu vermischenden Schwefelsäure eine Auflösung von Chlorbaryum in Wasser giebt, so lange dieses noch einen Niederschlag verursacht, wobei ein geringer Ueberschuß des Chlorbaryums ganz ohne Einfluß auf den Erfolg ist. Bei dieser Vermischung wird aus dem Chlorbaryum unter gleichzeitiger Wasserzersetzung durch die Schwefelsäure Salzsäure abgeschieden, diese von dem vorhandenen Wasser gelöst und dann, wenn die Flüssigkeit von dem Niederschlag abgegossen, dieser gehörig mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat nöthigen Falles durch Verdunsten concentrirt worden ist, zur Wirkung auf hineingegebenen Marmor fahig gemacht. Da 50 Marmor ein Aequivalent für 36,5 Salzsäure und diese für ein Aequivalent für 40 wasserfreie Schwefelsäure oder 49 Schwefelsäurehydrat ist, so kann man aus dem Gewichtsverlust, den der Marmor in der mit Chlorbaryum behandelten Schwefelsäure erleidet, leicht den Gehalt der wasserfreien oder mit 1 Misch.-Gew. Wasser verbundenen Säure ermitteln. Man hätte z. B. 100 Gran der zu untersuchenden Schwefelsäure auf die angegebene Weise mit Chlorbaryum behandelt und dann an einem in die Flüssigkeit gelegten Stück Marmor einen Gewichtsverlust von 56 Gran gefunden, so würde die Säure 44,28 Gran wasserfreie Schwefelsäure oder 54,88 Gran Schwefelsäurehydrat enthalten, da $50 : 40 = 56 : 44,28$ und $50 : 49 = 56 : 54,88$ ist. Auch aus der Quantität des schwefelsauren Baryts, welche man aus einer gewissen Menge käuflicher und mit Wasser verdünnter Schwefelsäure durch Vermischen mit einem Ueberschuß von Chlorbaryumlösung, durch Auswaschen, Trocknen und schwaches Erhitzen des Nieder-

schlages erhält, kann man die Menge der einen oder anderen Säure ermitteln; 100 Gran schwefelsaurer Baryt enthalten 34,28 Gran wasserfreier Schwefelsäure und entsprechen 42,00 Gran Schwefelsäurehydrat.

Verhalten des Schwefels gegen Wasserstoff.

Schwefel kann mit Wasserstoff in Berührung stehen oder damit erhitzt werden, ohne daß er, abgesehen von dem Schmelzen und Verdampfen, eine Veränderung erleidet, wonach beide Stoffe für sich keine Wirkung auf einander äußern; wirken jedoch beide Stoffe im Momente ihres Freiwerdens auf einander, so können sie sich, je nach den gegebenen Bedingungen, in zwei Verhältnissen mit einander verbinden. Eine dieser Verbindungen ist von besonderer Wichtigkeit für die Auffindung und Erkennung vieler Metalloxyde und muß deßhalb, obgleich sie im Ganzen von geringem Interesse für das allgemeine Leben ist, näher beschrieben werden.

Schwefelwasserstoff.

Wenn man irgend ein Metall, welches die Eigenschaft hat, unter Mitwirkung von Säure das Wasser zu zersetzen, d. h. Wasserstoffgas zu entwickeln, z. B. Eisen, mit Schwefel durch Zusammenschmelzen verbindet und dann die Verbindung mit einer verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure, in einem Kolben oder einer Retorte, die mit einer ⌉förmigen Gasleitungsröhre verbunden ist, übergießt, so entwickelt sich eine Gasart, die sich in mit Wasser gefüllten und damit gesperrten Gläsern auffammeln läßt. Schon durch den Geruchssinn unterscheidet sich aber diese Gasart hinreichend von dem Wasserstoffgas, denn während dieses gar nicht oder nur wenig riecht, hat die auf diesem Wege erzeugte Luft einen höchst unangenehmen, faulenden Eiern gleichen Geruch und beim Anzünden des aus der Gasleitungsröhre strömenden Gases, wobei es mit blauer Flamme verbrennt, entwickelt es den Geruch des verbrennenden Schwefels, d. h. den der schwefeligen Säure, während sich zugleich an einem darüber gehaltenen kalten Gegenstand Wasserdämpfe verdichten. Dieses Gas muß also wegen der beim Verbrennen stattfindenden Bildung von Wasser und schwefeliger Säure eine Verbindung von Wasserstoff und Schwefel sein. Die Entstehung dieser

Bildung.

Gasart bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf das geschwefelte Eisen wird dadurch bedingt, daß dieses auch in diesem Zustande die Eigenschaft beibehalten hat, sich auf Kosten des Wassers zu oxydiren und dann mit der Schwefelsäure zu verbinden oder aus der Salzsäure das Chlor anzuziehen, während der Schwefel abgeschieden, aber sogleich von dem ebenfalls in Freiheit gesetzten Wasserstoffgas wieder gebunden wird. Der eine Fall, nemlich die Einwirkung der wässerigen Schwefelsäure läßt sich durch das Schema:

44 Th. oder 1 Misch.-Gew. Schwefeleisen

28 Th. od. 1 M.-G. Eisen + 16 Th. od. 1 M.-G. Schwefel

$= FeO$ $= HS$

8 Th. od. 1 M.-G. Sauerst. + 1 Th. od. 1 M.-G. Wasserst.

$= FeO + SO_3$

40 Th. od. 1 M.-G. Schwefelsäure + 9 Th. od. 1 M.-G. Wasser

49 Th. oder 1 Misch.-Gew. Schwefelsäurehydrat,

der andere aber, die Einwirkung der Salzsäure auf das geschwefelte Eisen durch das Schema:

44 Th. oder 1 Misch.-Gew. Schwefeleisen

63,5 Theile oder 1 Misch.-Gew. Chloreisen { 28 Th. oder 1 M.-G. Eisen + 16 Th. oder 1 M.-G. Schwefel
35,5 Th. oder 1 M.-G. Chlor + 1 Th. oder 1 M.-G. Wasserstoff } 17 Theile oder 1 Misch.-Gew. Schwefelwasserstoff

36,4 Th. oder 1 Misch.-Gew. Salzsäure

versinnlichen, was zugleich anzeigt, daß diese neue Verbindung, der Schwefelwasserstoff, aus gleichen Mischungsgewichten Schwefel und Wasserstoff besteht und seine Bezeichnung durch SH und sein Mischungsgewicht durch die Zahl 17 ausgedrückt wird. Der Schwefelwasserstoff, welcher auch nach Ableitung aus dem Griechischen und wegen seiner sauren Beschaffenheit Hydrathionsäure genannt wird, bildet sich immer, wenn eins der das Wasser für sich oder in Berührung mit Säuren zersetzenden Metalle im geschwefelten Zustande mit mächtigeren Säuren in Berührung kommt, aber auch bei der trocknen Destillation oder Fäulniß (daher die Schwefelwasserstoffentwicklung faulender Eier, der Hülsenfrüchte u. s. w.) solcher organischen Substanzen, welche Schwefel als solchen oder im oxydirten Zustande als ein schwefelsaures Salz enthalten, indem im letzteren Falle der frei werdende Kohlenstoff auf jenes desoxydirend wirkt und dieses in ein Schwefelmetall verwandelt wird, welches durch die vorhandene Säure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Diese Umänderung schwefelsaurer Salze in Schwefelmetalle und dieser in Schwefelwasserstoff können sogar faulende organische Körper, welche frei von Schwefel oder schwefelsauren Salzen sind, auf damit in Berührung kommende schwefelsaure Salze überführen; so ist das Vorhandensein des Schwefelwasserstoffes in den sog. kalten Schwefelwässern nur dadurch bedingt, daß gypshaltige, d. h. schwefelsauren Kalk enthaltende Quellwässer durch moorigen Boden sickern und hier der schwefelsaure Kalk jene Umänderung erleidet, die durch die faulenden organischen Körper des Moorbodens bewerkstelligt wird. Wird die Bedingung hierzu entfernt, z. B. durch Trockenlegen des Moorbodens, so wird auch der im Wasser enthaltene Gyps nicht mehr zersetzt und die Quelle hört auf, ein Schwefelwasser zu sein. Hierin liegt ganz gewiß allein der Grund, weßhalb früher berühmte und viel gebrauchte Schwefelwässer ihre Wirkungen verloren haben, indem man die Umgegend der Annehmlichkeit wegen trocken legte. Recht auffallend zeigt sich auch diese Zersetzung des Gypses in Brunnenröhren, wenn diese beginnen, in Fäulniß überzugehen, wo sie dann dem sonst rein schmeckenden

Vorkommen.

und nicht riechenden Trinkwasser den Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff mittheilen, was aber alsbald durch Einlegen frischer Holzröhren beseitigt wird; sind diese im Inneren verkohlt, so tritt diese Umänderung des Trinkwassers viel später oder gar nicht ein. Eine gleiche Erscheinung wird auch häufig an Mineralwässern und anderen Flüssigkeiten, welche schwefelsaure Alkalien oder Erdalkalien gelöst enthalten, bemerkt, wenn sie in Flaschen lange Zeit so aufbewahrt werden, daß sie mit dem Kork in Berührung kommen, welcher nach und nach in die Fäulniß übergeht. Das Vorkommen des Schwefelwasserstoffes in den sog. heißen Schwefelwässern, wie z. B. in den Quellen von Aachen, ist jedenfalls durch die in der Tiefe stattfindenden vulkanischen Processe bedingt.

Eigenschaften.

Der Schwefelwasserstoff ist farblos, etwas schwerer als die atmosphärische Luft (spec. Gew. = 1,117) und bei gewöhnlicher Temperatur und Druck gasförmig; er läßt sich durch starken Druck und Abkühlung in eine farblose Flüssigkeit verwandeln, welche ebenfalls den unangenehmen Geruch nach faulen Eiern und den säuerlichen, ekelhaft süßlichen und schwefeligen Geschmack des Gases, aber in stärkerem Grade besitzt, und, wie dieses, mit blauer Flamme zu Wasser und schwefeliger Säure verbrennt; er ist etwas in Wasser löslich, indem dieses beim Einleiten des Gases das 2- bis 3fache seines Volumens aufnimmt und dadurch den Geruch und Geschmack des Gases erhält.

Wirkung auf den thierischen Organismus.

Es ist für sich oder mit wenig atmosphärischer Luft vermischt nicht athembar und wirkt auf Thiere schnell tödtend, weßhalb man sich bei seiner Darstellung vorsichtig benehmen und diese überhaupt (so wie auch aus später anzuführenden Gründen) unter einem gut ziehenden Schornstein oder im Freien vornehmen und dabei den Mund durch ein mit Weingeist befeuchtetes Tuch verschließen muß. In geringer Menge, ohngefähr zu $\frac{1}{1000}$ der atmosphärischen Luft beigemischt, läßt es sich einathmen und ist dann sogar bei Lungenentzündungen ein Heilmittel.

Chemisches Verhalten:

Das Schwefelwasserstoffgas zerfällt beim Elektrisiren in

seine Bestandtheile und giebt bei der Berührung mit Chlor, Brom oder Jod die entsprechende Wasserstoffsäure und Schwefel, weßhalb auch das Chlor zur Reinigung der mit Schwefelwasserstoff vermischten atmosphärischen Luft und als Schutzmittel gegen Vergiftungen mit Schwefelwasserstoff benutzt wird, es also hier denselben Zweck hat, wie bei dem Einathmen des Chlors der Schwefelwasserstoff. Durch schwefelige Säure wird er ebenfalls zersetzt, indem sich unter Bildung von Wasser der Schwefel beider Verbindungen abscheidet.

Der Schwefelwasserstoff wird durch viele Metalle bei gewöhnlicher oder in erhöhter Temperatur zersetzt, wobei eine dem Schwefelwasserstoffgas gleich große Raummenge Wasserstoffgas abgeschieden wird, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in einer mit trocknem Schwefelwasserstoffgas angefüllten Glaskugel Zinn bis zum Schmelzen erhitzt, wobei, wenn der Versuch gehörig ausgeführt worden ist, nach dem Erkalten dieselbe Raummenge Gas, welches nun den Geruch verloren hat, zurückbleibt. Blei, Kupfer und Silber zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam den Schwefelwasserstoff und bedecken sich mit Schwefelmetall, wodurch sie unscheinbar werden; von diesen Metallen verfertigte Geräthschaften und dergl. dürfen daher nicht an solchen Räumen aufbewahrt werden oder da befindlich sein, wo sich Schwefelwasserstoff entwickelt, und bei Menschen, welche bei gewissen Krankheiten Schwefelverbindungen als Medikamente gebrauchen, laufen Kupfer- oder Silbermünzen an, indem die Schweißbildung jener mit der Exhalation von Schwefelwasserstoffgas verbunden ist. Auch die meisten Oxyde der schweren Metalle wirken auf den Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zersetzend, indem sie ihren Sauerstoff an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes abgeben und dagegen aus diesem den Schwefel aufnehmen. Bringt man z. B. das rothe Quecksilberoxyd oder gelbe Bleioxyd mit einer hinreichenden Menge des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers in Berührung, so wird sich das eine oder das andere dieser Oxyde rasch oberflächlich schwarz färben und bald durch und

gegen Metalle;

gegen Metalloxyde;

durch in eine schwarze Masse verwandeln. Dieselbe Erscheinung tritt aber auch, jedoch langsamer, in mit Schwefelwasserstoff mehr oder weniger geschwängerter atmosphärischer Luft ein, weßhalb ebenfalls alle diejenigen Oxyde, welche diese Eigenschaft haben, gegen den Zutritt des Schwefelwasserstoffgases geschützt aufbewahrt werden müssen. Leitet man trockenes Schwefelwasserstoffgas über eins dieser Oxyde, welches in einer Röhre befindlich ist und erhitzt wird, so tritt die Zersetzung rasch ein und man kann die Wasserbildung durch Niederschlagen von Feuchtigkeit an dem kälteren Theil der Röhre beobachten. Noch rascher zeigt sich die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf alle diejenigen Metallsalze, deren Oxyde die Eigenschaft haben, jenen zu zersetzen; eine andere Anzahl derjenigen Metallsalze, welche durch Schwefelwasserstoff für sich nicht gefällt und in Schwefelmetalle verwandelt werden, lassen sich als solche durch in Wasser lösliche Schwefelmetalle oder durch Schwefelammonium niederschlagen. Diese niedergeschlagenen Schwefelmetalle unterscheiden sich durch eigenthümliche Farben, wodurch der Schwefelwasserstoff und das Schwefelammonium (wie dieses leicht durch Sättigen des Ammoniakwassers mit Schwefelwasserstoffgas $[NH_3 + SH = NH_4S]$ darzustellen ist) in Verbindung mit einigen anderen Reagentien die wichtigsten Erkennungsmittel für die Metalle in ihren Lösungen werden. Von den am häufigsten vorkommenden Metallen oder Oxyden werden in der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung gefällt:

gegen Metallsalze.

Benutzung als Reagens;

Verfahren dabei.

I. Durch Schwefelwasserstoffwasser oder hinein geleitetes Schwefelwasserstoffgas.

A. Schwarz;

1) Kupferoxydsalze;
in dergleichen Lösungen verursacht ein geringer Zusatz von Ammoniakwasser einen blauen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels mit schön lasurblauer Farbe wieder auflöst;

2) Wismuthoxydsalze;
diese geben sich dadurch kund, daß die con-

centrirten Lösungen beim Vermischen mit Wasser milchig getrübt und weiß krystallinisch gefällt werden;

3) Silberoxydsalze;
diese werden schon beim Zusatz von Salzsäure weiß gefällt und der entstehende Niederschlag löst sich vollständig in Ammoniakwasser;

4) Quecksilberoxydulsalze;
diese geben ebenfalls bei der Vermischung mit Salzsäure einen weißen Niederschlag, der aber nicht in Ammoniakwasser löslich ist, sondern von diesem intensiv schwarz gefärbt wird;

5) Quecksilberoxydsalze;
diese werden dadurch weiter erkannt, daß die nicht angesäuerte Lösung beim Vermischen mit Aetzkalilauge einen gelben Niederschlag giebt;

6) Goldoxydsalze;
diese geben beim Vermischen mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul einen braunen Niederschlag, welcher beim Drücken mit dem Polirstein die Farbe und den Glanz des reinen Goldes annimmt;

7) Bleioxydsalze;
diese geben beim Vermischen ihrer concentrirten Lösung mit Salzsäure einen weißen, in vielem Wasser löslichen und beim Vermischen mit Schwefelsäure oder mit einem schwefelsauren Salze einen weißen, in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

B. Weiß:

Eisenoxydsalze;

der Niederschlag besteht aus höchst fein zertheiltem Schwefel, indem der Schwefelwasserstoff durch $\frac{1}{3}$ Sauerstoff des Eisenoxydes zersetzt und dieses selbst in ein Oxydulsalz mit überschüssiger Säure (z. B. Fe_2O_3, $3\,SO_3$ +

$SH = HO + 2[FeO, SO_3] + SO_3$) verwandelt wird.

C. Gelb:

1) Cadmiumoxydsalze:
die neutralen Lösungen derselben geben mit Schwefelammonium einen permanenten, d. h. im Ueberschuß des Fällungsmittels nicht löslichen gelben Niederschlag;

2) Zinnoxydsalze;
die neutralen Lösungen geben mit Schwefelammonium einen gelben, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

D. Dunkelbraun:
Zinnoxydulsalze;
der Niederschlag besteht aus Einfach-Schwefelzinn;

E. Orangeroth:
Antimonoxydsalze;
der Niederschlag besteht aus der dem Oxyd entsprechenden Schwefelungsstufe.

II. Nur durch Schwefelammonium in der neutralen Lösung fällbar.

A. Schwarz:

1) Eisenoxydulsalze;
die Lösungen geben mit kohlensaurem Natron einen weißen, später grün und endlich auf der Oberfläche braunroth werdenden, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag;

2) Kobaltoxydsalze;
die Lösungen werden durch kohlensaures Natron permanent schmutzig roth gefällt;

3) Nickeloxydsalze;

die Lösungen geben mit kohlensaurem Natron einen hellgrünen Niederschlag.

B. Fleischroth:
Manganoxydulsalze;
der Niederschlag besteht aus gewässertem Schwefelmangan.

C. Weiß:
1) Zinkoxydsalze;
die Lösungen geben mit Ammoniakwasser einen weißen, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag;
2) Alaunerdesalze;
die Lösungen geben mit Ammoniakwasser einen weißen, im Ueberschuß des Fällungsmittels nicht löslichen Niederschlag.

III. Weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, aber
A. durch kohlensaures Natron fällbar:
1) Barytsalze;
die Lösungen werden durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk und durch Kieselfluorwasserstoffsäure, aber nicht durch Ammoniakwasser gefällt;
2) Strontiansalze;
die Lösungen werden ebenfalls durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk, aber weniger rasch, und nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Ammoniakwasser gefällt;
3) Kalksalze;
die Lösungen werden durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk oder von Ammoniakwasser nicht gefällt und lassen sich positiv dadurch erkennen, daß sie von Oxalsäure gefällt werden;
4) Magnesiasalze;

die Lösungen werden nicht durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk, wohl aber durch Ammoniakwasser gefällt, wenn sie nicht bereits ein Ammoniaksalz enthalten, weßhalb die sauren Lösungen nicht durch Ammoniak, sondern durch ein feuerbeständiges Alkali zu neutralisiren sind.

B. Nicht durch kohlensaures Natron fällbar:

1) Kalisalze;
die concentrirten Lösungen geben mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag;

2) Ammoniaksalze;
die Lösungen geben mit Platinchlorid ebenfalls einen gelben Niederschlag, lassen sich aber von den Kalisalzen dadurch unterscheiden, daß sie beim Vermischen mit concentrirter Kalilauge den bekannten Geruch des Ammoniaks entwickeln;

3) Natronsalze;
die Lösungen dieser Salze zeichnen sich durch ihr negatives Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Aetzkalilauge, Ammoniakwasser, schwefelsauren Kalk, kohlensaures Natron und Platinchlorid, so wie überhaupt gegen alle übrigen gewöhnlichen Reagentien aus und aus dem Mangel aller Reaktionen läßt sich auf die Gegenwart des Natrons schließen, was dann positiv noch dadurch nachgewiesen werden kann, daß seine Lösung beim Vermischen mit antimonsaurem Kali einen weißen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag giebt.

Durch Kupfer oder Blei vergiftete Speisen.

Im gemeinen Leben werden häufig kupferne oder mit Blei versetzte Geräthe von Zinn zur Bereitung verschiedener Speisen benutzt, wodurch diese, wenn sie saurer Natur und

die Gefäße, namentlich die kupfernen, nicht gehörig von einer aufsitzenden schwachen Decke von Oxyd gereinigt worden sind, mit Kupferoxyd- oder Bleioxydsalzen verunreinigt und wahre Gifte werden können. Das Kupfer läßt sich, wenn die Speisen flüssiger oder breiiger Beschaffenheit sind oder durch Wasser in diesen Zustand übergeführt werden, gewöhnlich durch ein Stück blankes Eisen erkennen, indem sich dieses nach längerer oder kürzerer Berührung mit der zu untersuchenden Substanz nach dem Abspülen mit Wasser mit einer kupferrothen Haut überzogen zeigt. Sicherer ist es aber, die eingetrocknete verdächtige Speise entweder für sich oder unter Zusatz von reinem Salpeter zu verbrennen oder einzuäschern und den nach dem Auslaugen der verbrannten Masse mit Wasser bleibenden Rückstand mit Salpetersäure zu digeriren. Erhält man hierbei eine mehr oder minder blaue Lösung und giebt diese beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen, mit Ammoniakwasser aber einen blauen, im Ueberschuß des Fällungsmittels mit lasurblauer Farbe löslichen Niederschlag, so ist hiermit mit Gewißheit die Gegenwart des Kupfers dargethan. Pflaumenmuß, welches in schlecht gereinigten kupfernen Gefäßen eingekocht und darin erkaltet ist, enthält Kupfer und verursacht dann beim Genuß Uebelkeit und Erbrechen. Besonders aber ist das in manchen Gegenden gebräuchliche Verfahren gänzlich zu verwerfen, die sog. Pfeffergurken oder grünen Bohnen in kupfernen Gefäßen mit Essig aufzusieden, um ihnen eine schöne grüne Farbe zu ertheilen; derartig zubereitete Gurken oder Bohnen sollten durch die Gesundheitspolizei immer vernichtet werden. Leicht ist das Kupfer in reinen Flüssigkeiten, z. B. in Essig oder Branntwein nachzuweisen, wenn jener in kupfernen Gefäßen aufgekocht oder, so wie auch der Branntwein, welcher im Proceß der Gährung durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffgases auf das gährende Gut zum geringen Theil in Essigsäure übergeht, in schlecht gereinigten kupfernen Blasen mit dergleichen Kühlrohr der Destillation unterworfen wird; man hat dann die Flüssigkeit nur anzusäuern und mit Schwefelwasserstoff zu behandeln oder vorsichtig mit kleinen Quantitäten Ammoniakwasser zu vermischen,

Erkennung des Kupfers darin.

wo dann erst der blaue Niederschlag und hierauf die lasurblaue Lösung desselben erfolgt. Hat man in festen Speisen eine Verunreinigung mit Blei zu vermuthen, so verfährt man auf dieselbe Weise, wie für das Kupfer angegeben ist, nemlich man äschert die Speise für sich oder mit Salpeter ein, behandelt den mit Wasser ausgelaugten Rückstand mit Salpetersäure und prüft die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff; erhält man dabei einen schwarzen Niederschlag und giebt die salpetersaure Lösung mit Ammoniakwasser keine Reaktion auf Kupfer, so vermischt man einen anderen Theil der Flüssigkeit mit Schwefelsäure; der bei Gegenwart von Blei entstehende Niederschlag kann noch mit etwas kohlensaurem Natron vermengt auf der Kohle vor dem Löthrohr in der desoxydirend wirkenden Flamme behandelt werden, wobei das Blei zu kleinen blanken Metallkugeln reducirt wird. In hellen Flüssigkeiten, wie in Wein oder Essig, kann das Blei durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure leicht nachgewiesen werden. Eins der betrügerischsten, der Gesundheit höchst nachtheiliges und das Leben gefährdendes Verfahren wird oder wurde vielmehr früher in manchen Weingegenden und von Weinhändlern ausgeführt, um saure Weine zu verbessern, indem man dieselben mit Bleiglätte (Bleioxyd) digerirte, wodurch die Säure abgestumpft wird und dagegen der Wein einen eigenthümlich süßen Geschmack durch das aufgelöste Blei erhält. Ein Jeder, welcher den Geschmack eines Bleisalzes geprüft hat, wird denselben wieder an einem so behandelten Weine erkennen und demnach eine weitere Untersuchung anstellen oder ausführen lassen; für Diejenigen, welche mit keinem chemischen Hülfsmittel versehen sind, kann ein in jeder Haushaltung zum Verdruß der Köchinnen vorkommender Körper, nemlich ein faulendes Ei, zur annähernden Erkennung eines Bleigehaltes im Weine benutzt werden, indem dieses beim Einlegen in bleihaltigen Wein durch das dabei sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas nach und nach mit einer braunen oder schwarzen Haut überzogen wird. Vor ungefähr 50 Jahren war dieses durchaus gewissenlose Verfahren der Entsäuerung des Weins so verbreitet, daß von einem damals lebenden Chemiker, dem späteren Begründer des homöo-

Erkennung des Bleies darin;

im Wein.

pathischen Heilverfahrens, eine Flüssigkeit zum Gebrauch für alle Weintrinker empfohlen wurde, welche noch jetzt mitunter zur Auffindung des Bleis im Weine benutzt und die Hahnemann'sche Weinprobe genannt wird. Sie wird durch ½stündiges Schütteln von 2 Th. Schwefelcalcium und eben so viel Weinsteinsäure mit 64 Th. Wasser und Abgießen der hellen Flüssigkeit in ein anderes Gefäß, worin sich noch 2 Th. Weinsteinsäure befinden, erhalten und gut verkorkt aufbewahrt. Durch die Einwirkung der Weinsteinsäure auf das Schwefelcalcium wird unter Wasserzersetzung weinsteinsaurer Kalk und Schwefelwasserstoff ($CaS + \bar{T} + HO = CaO, \bar{T} + SH$) gebildet, welcher sich in dem vorhandenen Wasser löst; der weitere Zusatz von Weinsteinsäure hat zum Zweck, die Fällung des im Weine enthaltenen Eisens zu verhindern und dadurch Täuschungen vorzubeugen; ein gehörig gesättigtes und mit etwas Salzsäure vermischtes Schwefelwasserstoffwasser erfüllt denselben Zweck. Durch die Verbreitung der Hahnemann'schen Weinprobe bei dem weinconsumirenden Publikum wurde dem angeführten Unfug bald ein Ende bereitet, so daß man jetzt kaum noch einen Wein im Handel bekommen wird, der auf diese Weise entsäuert worden wäre. Aber die Consumenten und diejenigen Weinhändler, welche den Wein auf Flaschen verkaufen, können oft selbst, ohne es zu beabsichtigen, den Wein bleihaltig machen, indem sie die zur Auffüllung des Weins dienenden Flaschen mit Bleischrot und Wasser zu reinigen suchen; durch das dabei stattfindende Schütteln können theils die weichen Schrotkörner in den unteren engen und oft fast undurchsichtigen Theil der Flasche so fest gezwengt werden, daß sie sich gar nicht wieder herausschütteln lassen, theils reiben sie sich an rauhen Stellen ab, was besonders an den Steinflaschen stattfindet, welche sich nach dem Schütteln mit Bleischrot beim Zerbrechen auf der ganzen Oberfläche der Innenseite grau überzogen zeigen. Kommt nun auf die Flaschen, welche Schrotkörner eingezwengt enthalten oder innen mit Blei überzogen sind (wie dem Verf. selbst mehrere Fälle bei der Untersuchung fremder Flaschen vorgekommen sind), Wein oder auch Bier, welches meist etwas Säure enthält, oder irgend eine saure, zum Genuß dienende

Hahnemann'sche Weinprobe.

Flüssigkeit, so wird das Blei mehr oder weniger rasch gelöst und das Getränk lebensgefährdend gemacht. Aus diesem Grunde und noch deßhalb, weil fast alles zu den Schrotkörnern verwendete Blei mehr oder weniger Arsen enthält, welches sich bei der Einwirkung saurer Flüssigkeiten oxydirt und löst, sollte durchaus der Gebrauch des Bleischrotes zu genanntem Zweck verboten werden und es mögen manche Vergiftungen und in Folge davon bedingte Todesfälle nach dem Genuß von Wein u. s. w., wie z. B. die vor einigen Jahren zu Jeßnitz an der Elbe vorgekommenen Vergiftungsfälle mehrerer Personen, diesem Unwesen der Flaschenreinigung zuzuschreiben sein. Bei Rothweinen ist an eine Vergiftung durch Bleioxydsalze nicht zu denken, wenn nicht zugleich ein etwaiger Absatz des Weines mit getrunken wird, indem das Bleioxyd mit dem Farbstoff eine unlösliche Verbindung bildet, welche sich zu Boden setzt und bei übermäßigem Zusatz von Bleioxyd oder einem Salze desselben der ganze Farbstoff niedergeschlagen und der Wein ein weißer wird, in welchem sich dann leicht ein Bleigehalt nachweisen läßt.

Zweckwidrigkeit mancher Farben.

Aus dem (S. 364.) angeführten Verhalten des Schwefelwasserstoffes gegen verschiedene Metallsalze und wegen seiner häufigen Bildung ergiebt sich das Ungeeignete des Anstriches mit manchen Mineralfarben; so wird der Bleiweißanstrich in der Nähe von Abtritten durch Bildung von Schwefelblei bald grau. Damen, die sich mit Wismuthweiß, einer Substanz, die an und für sich schon schädlich auf die Haut wirkt, schminken, bekommen an Orten, wo die Luft Schwefelwasserstoffgas enthält, das Ansehen von Mulattinnen.

Anderweite Anwendung des Schwefelwasserstoffes.

Das Schwefelwasserstoffgas ist vorgeschlagen worden, durch Cadmiumoxydsalze oder arsensaure Salze gebeizte Zeuge gelb zu färben; die so gefärbten Zeuge entwickeln aber stets Schwefelwasserstoff, wodurch sie den Geruchsorganen unangenehm werden und auf benachbarte Metallfarben verändernd wirken; auch dürften die mit arsensauren Salzen gebeizten Zeuge auf die Gesundheit nachtheilig wirken. Ferner ist das Schwefelwasserstoffgas zur Vertilgung der Ratten empfohlen

worden, indem man es durch die Löcher nach ihren Schlupfwinkeln leiten soll. Seine wässerige Lösung kann als Waschwasser nach dem jedesmaligen Gebrauch der Bleipomaden behufs der Haarschwärzung benutzt und dadurch eine schnellere und intensivere Schwärzung hervorgebracht werden.

Schwefel und andere Stoffe.

Der Schwefel verbindet sich theils mittelbar, theils unmittelbar mit den übrigen früher erwähnten einfachen Stoffen, wie mit Stickstoff, Kohlenstoff, den Salzzeugern und dem zusammengesetzten Cyan. Von diesen Verbindungen ist das Schwefelcyan nur deßhalb für uns von Interesse, weil es selbst wieder ein Radikal ist und sich mit den meisten einfachen Stoffen verbinden kann; das Kaliumschwefelcyanid oder Rhodankalium, welches man durch schwaches Rothglühen des Blutlaugensalzes mit Schwefel, Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, Vermischen und längeres Kochen der Lösung mit Wasser und kohlensaurem Kali, Verdampfen des Filtrates, Lösen des Rückstandes in Weingeist und Verdampfen der Lösung in langen Säulen krystallisirt erhält, färbt in Wasser gelöste Eisenoxydsalze intensiv blutroth und wird deßhalb als Erkennungsmittel derselben benutzt. Von mehr technischem Interesse ist die Verbindung des Schwefels mit Kohlenstoff, welche bei der Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen gebildet und Schwefelkohlenstoff oder wegen der weingeistartigen Beschaffenheit Schwefelalkohol genannt wird. Man stellt diese Verbindung jetzt im Großen auf die Weise dar, daß man eine irdene, flaschenartig geformte und seithalben über dem Boden mit einer langen Tubulatur versehene, außerdem gut mit Lehm oder mit einem anderen feuerbeständigen Kitt beschlagene Retorte mit nußgroßen Kohlenstücken anfüllt, in einen passenden Ofen, in dessen Wand für die Einsetzung der Tubulatur eine Oeffnung und andere zur Unterhaltung eines gehörigen Luftzuges angebracht sind, durch glühende Kohlen bis zum starken Rothglühen erhitzt und hierauf durch einen in die Tubulatur angebrachten verschließbaren Trichter von Zeit zu Zeit Schwefelstücke fallen läßt und sogleich wieder verschließt. Der Schwefel verwandelt sich alsbald in Dampf,

Schwefelcyan oder Rhodan.

Schwefelkohlenstoff.

durchstreicht in dieser Form die Kohlen in der Retorte und verbindet sich hierbei zum Theil mit Kohlenstoff zu einer flüchtigen Verbindung, zu deren Verdichtung auf die Retorte eine weite, knieförmig gebogene irdene Röhre luftdicht und an diese eine weithalsige Vorlage von Eisenblech, welche mit Eis umgeben ist, lose angesetzt wird; der nicht gebundene Schwefeldampf verdichtet sich zum Theil in der Röhre und in der Vorlage, die so weit mit Wasser angefüllt ist, daß die Röhrenmündung hineintaucht, in Form von Schwefelblumen, zum Theil löst er sich aber auch in dem gebildeten Schwefelkohlenstoff, welcher deßhalb nach der Scheidung vom Wasser, unter welchem er schwimmt, in eine Glasretorte mit einigen Stücken Chlorcalcium gegeben und hier bei einer $+ 45^{\circ}$ nicht übersteigenden Temperatur nach einer kühl gehaltenen Vorlage abdestillirt wird. Er stellt dann eine sehr bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von sehr starker lichtbrechender Kraft und 1,272 spec. Gewicht dar, ist ungemein flüchtig, weßhalb er in gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muß, verursacht beim Verdunsten eine ungemeine Temperaturerniedrigung, riecht ganz eigenthümlich und unangenehm, jedoch gewürzhaft und schmeckt feurig scharf, gewürzhaft, mit dem Gefühl von Kälte auf der Zunge, löst sich in vielen Flüssigkeiten, aber nicht im Wasser, und ist ein Lösungsmittel für verschiedene Körper, besonders für viele organische Substanzen. Er ist ungemein entzündlich und verbrennt an der Luft zu Kohlensäure und schwefeliger Säure; er besteht aus 6 Th. oder 1 Misch.-Gew. Kohlenstoff und 32 Th. oder 2 Misch.-Gew. Schwefel, wonach seine Zusammensetzung durch die Formel CS_2 und sein Mischungsgewicht durch die Zahl 38 ausgedrückt wird. Vergleicht man die Zusammensetzung der Kohlensäure (CO_2) mit der des Schwefelkohlenstoffes, so ergiebt sich, daß in letzterem die Sauerstoffäquivalente der Kohlensäure durch Aequivalente von Schwefel vertreten werden; wirklich theilt auch der Schwefelkohlenstoff die saure Natur der Kohlensäure, indem er in derselben Weise mit geschwefelten Metallen, deren Oxyde basisch sind, salzartige Verbindungen bilden kann, wie die Kohlensäure mit den basischen Oxyden, weßhalb er auch Schwefelkohlensäure genannt

Eigenschaften.

wird. Man benutzt den Schwefelkohlenstoff theils als ein starke Kälte bewirkendes Mittel, theils zur Lösung verschiedener Harze, wie des Bernsteins, Mastix, Caoutchouc's u. s. w., um sie zu Firnissen zu gebrauchen, theils aber auch in der neueren Zeit als Heizmaterial bei kleinen chemischen Schmelz- und Glühprocessen, worin er aber dem Weingeist nachsteht, indem dieser bei der Verbrennung etwas über das Doppelte, der Schwefelwasserstoff aber nur das $1\frac{1}{2}$fache seines Gewichtes Sauerstoffgas aufnimmt und der relative Werth eines Heizmaterials bloß von der Menge des beim Verbrennen aufnehmenden Sauerstoffes bedingt wird.

Schwefel und Metalle.

Schwefel wirkt bei gewöhnlicher Temperatur wegen seines festen Zustandes nicht auf die Metalle, während er sich beim Erhitzen mit den meisten derselben und zwar unter Feuererscheinung verbindet; bringt man z. B. ein Stück feinen Eisendrath oder feines Kupferblech in den Dampf des siedenden Schwefels, wie man ihn durch Erhitzen desselben in einer Glasröhre erhält, so wird sich das eine oder der andere alsbald entzünden und für einige Augenblicke in lebhaftes Glühen gerathen; stellt man den Versuch in der Weise an, daß man Schwefelpulver mit Eisen- oder Kupferfeile vermengt in einem Glaskolben durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, so wird sich nach einiger Zeit die Entzündung an der erhitzten Stelle einfinden und ohne weitere äußere Erhitzung durch das ganze Gemenge fortpflanzen, wobei der Ueberschuß von Schwefel oder Metall ungebunden bleibt. Eisenfeile im feuchten Zustand mit Schwefelblumen vermengt, entzündet sich in einiger Zeit bei gelinder Temperaturerhöhung und zeigt dabei einen schönen Feuerregen. Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen heißen Schwefelmetalle und entsprechen immer den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles, weßhalb sie in Sulphüre, Sulphide, Supersulphide u. s. w. unterschieden werden. Die Sulphide der elektro-negativen Metalle sind saurer, die der elektro-positiven Metalle basischer Natur und beide vereinigen sich zu den sog. Schwefelsalzen, welche immer wieder den Sauerstoffsalzen entsprechen.

Selen. Ein häufiger Begleiter des Schwefels und deßhalb nur für unsere Zwecke interessanter einfacher Körper ist das Selen; es geht bei der Verarbeitung des Schwefels zu Präparaten mitunter in diese und namentlich in die Schwefelsäure mit über, worin es sich nach längerer Zeit, rascher aber beim Verdünnen mit Wasser in Form eines rothen Schlammes wieder absetzt. Man erkennt es in seinem oxydirten und gelösten Zustande dadurch, daß es aus den Lösungen beim Vermischen und Erhitzen mit schwefeliger Säure rein als ein rothes feines Pulver abgeschieden wird, welches nach dem Trocknen ziemlich so leicht wie der Schwefel schmelzbar ist, bei erhöhter Temperatur in einen dunkelgelben Dampf verwandelt wird und beim Erhitzen an der Luft unter Verbreitung des Geruches nach verdautem Rettig zu seleniger Säure (SeO_2) verbrennt, beim Glühen mit Salpeter aber in Selensäure (SeO_3) übergeht. Es existirt auch eine der unterschwefeligen Säure entsprechende Oxydationsstufe des Selens, welche aber keine saure Eigenschaft hat und deßhalb Selenoxyd (SeO) genannt wird, und sich beim Verbrennen des Selens an der Luft neben seleniger Säure bildet; es ist die Ursache des eigenthümlichen Rettiggeruches. Auch eine dem Schwefelwasserstoff entsprechende Selenverbindung, Selenwasserstoff (SeH), wird durch Zersetzung eines Selenmetalles mit einer Säure als ein dem Schwefelwasserstoff ähnlich riechendes, aber bald die Geruchsorgane empfindungslos machendes, in der Nase, der Luftröhre und den Augen Schmerzen verursachendes Gas erhalten. Die Verbindungen des Selens mit den Metallen werden durch Glühen mit Salmiak unter Abscheidung von Selen zersetzt und sind deßhalb leicht erkennbar.

Tellur. Ein in chemischer Beziehung sich ganz dem Schwefel (und Selen) anreihender einfacher Körper ist das gewöhnlich den Metallen untergeordnete Tellur, welches sich, jedoch nur an wenigen Orten und in geringen Massen, immer nur mit Metallen oder mit Schwefel verbunden, vorfindet; es hat ein rein wissenschaftliches Interesse, weßhalb es für unsere Zwecke hinreichend ist, zu wissen, daß es mit

Sauerstoff zwei Oxydationsstufen, TeO_2 und TeO_3, und mit Wasserstoff eine dem Schwefelwasserstoff analoge Verbindung bildet.

Siebenzehnte und Achtzehnte Vorlesung.

Ueber die Erzzeuger.

Mit dem Namen Erzzeuger oder Erzbilder bezeichnen wir eine Gruppe von Stoffen, welche sich vorzugsweise in denjenigen Mineralkörpern vorfinden, welche im Allgemeinen unter dem Namen Erze zusammengefaßt werden. Sie zeichnen sich weniger durch ihre Aehnlichkeit in physikalischer Beziehung*) aus, als dadurch, daß sie mit den übrigen Elementen Verbindungen bilden, welche in ihrer Zusammensetzung unter einander analog sind; so kennen wir

a. von dem Phosphor, b. dem Arsen und c. dem Antimon:

1. Sauerstoffverbindungen;

PO	AsO	SbO?(S_3O_4!)
PO_3	AsO_3	SbO_3
PO_5	AsO_5	SbO_5

2. Wasserstoffverbindungen;

PH_3	AsH_3	SbH_3

---

*) Der hierzu gehörende Phosphor ist durchsichtig und farblos, das Arsen aber hat, wie das Antimon, ganz das Aeußere eines Metalles, während jenes ein Nichtleiter, dieses aber ein Leiter der Elektricität ist. Das spec. Gewicht dieser drei Körper läßt sich nicht, wie das der Salz- und Kieszeuger in ein arithmetisches Zahlenverhältniß bringen, denn das des Phosphors ist 1,77 und das des Antimons 6,17, was die Mittelzahl 3,97 giebt, während das des Arsens = 5,7 ist. Dasselbe gilt in Beziehung auf das Mischungsgewicht dieser drei Körper, da das des Phosphors = 31,436 und das des Antimons = 129,243 ist, was eine Mittelzahl von 80,33 giebt, während das des Arsens = 75,329 ist.

3. Chlorverbindungen;

PCl_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$
PCl_5	$AsCl_5$ (?)	$SbCl_5$

4. Schwefelverbindungen;

PS_3	AsS_3	SbS_3
PS_5	AsO_5	SbS_5,

die alle von bestimmter Zusammensetzung sind; jedoch können sich die Erzzeuger in dem einen oder anderen Falle mit einem der angeführten Elemente in mehr als einem Verhältniß verbinden, wo dann noch die entsprechende Verbindung des anderen Erzzeugers unbekannt ist. Die Wasserstoffverbindungen der Erzzeuger unterscheiden sich von denen der Salz- und Kieszeuger dadurch, daß sie nicht saurer, sondern mehr basischer Natur sind und sich mehr dem Ammoniak, dem analog sie zusammengesetzt sind, nähern; die Sauerstoffverbindungen sind aber mit Ausnahme der ersten des Arsens und der ersten und zweiten des Antimons saurer Natur und die Verbindungen mit den Metallen sind den Kohlenstoffmetallen ähnlicher, als den Chlor-, Schwefelmetallen u. s. w., so wie überhaupt die des Arsens und Antimons sich wie Legirungen verhalten.

Phosphor: Entdeckung desselben.

Im Jahre 1669 machte der verunglückte Hamburger Kaufmann Brandt ganz im Geiste seiner Zeit Versuche, den Stein der Weisen, wonach das Bestreben aller Alchemisten gerichtet war, darzustellen, um mit Hülfe desselben wieder wohlhabend zu werden, zu welchem Zweck er den Harn verschiedenen Operationen und auch der trocknen Destillation unterwarf, wobei er eine besondere Substanz erhielt, die später wegen ihrer Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, Phosphor (φωςφόρος d. i. Lichtträger) genannt wurde. Ein zu jener Zeit lebender berühmter Chemiker, Kunkel von Löwenstern, welcher hiervon gehört hatte, suchte dem Erfinder das Geheimniß der Bereitung dieses Körpers abzulernen und theilte in seiner Freude die Entdeckung desselben seinem Freund Krafft in Dresden mit, welcher aber das in ihn

gesetzte Vertrauen nicht rechtfertigte, indem er sich heimlich mit Brandt in Verbindung setzte und ihm das Geheimniß für 200 Reichsthaler abkaufte, mit der Bedingung, es nicht an Kunkel zu offenbaren, welcher indessen durch das hinterlistige Betragen Krafft's, der in Hannover und England Wucher mit dem Geheimniß trieb, um so mehr bemüht war, diesen Körper ebenfalls darzustellen, was ihm endlich in Folge der Erfahrung, daß Brandt denselben aus Harn dargestellt habe, ebenfalls gelang, weßhalb er auch mit Recht als der Entdecker des Phosphors zu betrachten ist, denn er hat gefunden, was er suchte, während Brandt fand, was er nicht suchte.

Vorkommen.

Der Phosphor ist ein sehr verbreiteter Körper, obgleich er nie rein vorkommt; er findet sich oxydirt und mit basischen Körpern verbunden im Thier= und Pflanzenreich, namentlich als phosphorsaurer Kalk in den Knochen, deren Hauptbestandtheil dieses Salz ausmacht, und mit Magnesia verbunden in den Gramineen, besonders aber in den Früchten der Cerealien, durch welche (als Brodt, Mehlspeise, Bier u. s. w.) er wohl zum großen Theil in den thierischen Organismus übergeführt wird; auch im Mineralreich ist er im oxydirten Zustande ziemlich häufig, wie er z. B. mit Eisenoxyd verbunden die Hauptmasse des Sumpferzes ausmacht, welches eben des Phosphorgehaltes wegen zur Eisengewinnung wenig tauglich ist.

Darstellung.

Man gewinnt den Phosphor gewöhnlich in chemischen Fabriken aus den thierischen Knochen, welche, wie bereits erwähnt, phosphorsauren Kalk nebst thierischer Materie (Leimsubstanz) enthalten; um letztere zu entfernen, werden die Knochen in freiem Feuer calcinirt d. h. so lange erhitzt, bis sie durch Verbrennung des in ihrer thierischen Materie enthaltenen Kohlenstoffes vollkommen weiß geworden sind; die zurückbleibende Knochenasche wird gepulvert, mit Wasser zu einem Brei angerührt und mit $\frac{2}{3}$ oder ihrem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang bei gelinder Wärme digerirt;

es scheidet sich hierbei die Phosphorsäure von den Knochen, während der größte Theil des Kalkes von der Schwefelsäure gebunden wird und sich als schwefelsaurer Kalk abscheidet. Der Bodensatz wird ausgepreßt und die hierbei, so wie die zuvor durch Abgießen erhaltene Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz verdampft und mit dem vierten Theil ihres Gewichtes oder so viel feinem Kohlenpulver vermischt, daß eine halb trockne Masse entsteht, welche in einem eisernen Topf über freiem Feuer unter beständigem Umrühren so lange erhitzt wird, bis zuletzt der Boden des Topfes glüht, worauf dessen Inhalt möglichst schnell in eine mit feuerfestem Thon beschlagene irdene Retorte gebracht wird. Die Retorte wird in einen gut ziehenden Windofen gesetzt und an ihrem Hals mit einem gut aufgekitteten, weiten, knieförmig gebogenen Rohre versehen, dessen äußerer Schenkel in ein weithalsiges, zum Theil mit Wasser gefülltes Gefäß so weit eingesetzt wird, daß er sich einige Linien unterhalb des Wasserspiegels befindet; der Raum zwischen der Wand der Röhre und der Oeffnung des Gefäßes wird mit einem Kitt verschlossen, in welchem aber zum Entweichen der auftretenden Gasarten eine Glasröhre eingesetzt ist. Nach diesen Vorbereitungen wird die Retorte langsam erhitzt und nach und nach die Erwärmung gesteigert, bis etwa erst nach drei Stunden dieselbe zum Glühen kommt, von welchem Zeitpunkt an die Temperatur so weit und so lange erhöht wird, daß die Retorte weißglüht und endlich keine Gasarten mehr auftreten, wozu 15 — 30 Stunden Zeit erforderlich sind. Bei dieser Temperatur wirkt die Kohle auf die Phosphorsäure, die mit einer Quantität Kalk zu einem sehr sauren Salz verbunden ist und hierdurch Feuerbeständigkeit erhält, desoxydirend und es wird Kohlenoxydgas gebildet, welches mit den Phosphordämpfen nach der Vorlage geht und diese hierin verdichten läßt; zugleich wird aber auch das von der Phosphorsäure gebundene oder den Kohlen adhärirende Wasser zersetzt, indem sich einerseits ein Theil Phosphor mit dem Wasserstoff, anderseits die Kohle mit dem Sauerstoff verbindet. Ist die Entwicklung der Gasarten bei stattfindender Weißglühhitze beendigt, so läßt man langsam den

Erklärung.

Apparat erkalten und nimmt ihn dann aus einander, um den etwa in dem Retortenhals oder in der Kupferröhre sitzenden Phosphor nach der Vorlage zu kratzen. Der hierin befindliche Phosphor ist gewöhnlich durch mechanisch mit übergerissene Theile verunreinigt und deßhalb von brauner oder rother Farbe. Um ihn hiervon zu reinigen, wird er entweder einer Destillation in einer Retorte mit reiner, Wasser enthaltenden Vorlage unterworfen oder, wie es gewöhnlich der Fall ist, zwischen Sämischleder unter heißem Wasser geschmolzen und (unterhalb des Wassers) ausgedrückt; zeigt er sich dann nach dem Erkalten noch gelb oder röthlich, so wird er entweder mit verdünnter Salpetersäure gekocht oder bei der Siedhitze des Wassers mit Ammoniakwasser oder Kalilauge behandelt und dann unter Weingeist geschmolzen, wodurch er seine Farbe verliert und völlig durchsichtig wird. Er kommt gewöhnlich in Stengelform im Handel vor, indem er unter Wasser auf unten durch einen Kork verschlossene Röhrentrichter, welche in heißem Wasser aufgestellt sind, gelegt wird; er schmilzt hierbei und sinkt vermöge seiner Eigenschwere nach unten; nach dem Erkalten nimmt man von den Röhrentrichtern die Korke weg und stößt den in jenen befindlichen erhärteten Phosphor in ein Gefäß mit Wasser.

Reinigung.

Der so erhaltene und gereinigte Phosphor ist vollkommen amorph, d. h. er hat keine Spur von krystallinischer Form, kann aber aus seinen Lösungen oder beim langsamen Abkühlen größerer Massen geschmolzenen Phosphors und namentlich auf letztere Weise in regelmäßigen Oktaëdern und Rautendodekaëdern krystallisiren; er ist farblos oder schwach gelblich, durchsichtig und von 1,77 spec. Gewicht; er schmilzt bei 45° und verwandelt sich bei 250° in Dampf, verdampft aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren oder lufthaltigen Raum, hat einen knoblauchartigen Geruch und scharfen Geschmack und wirkt giftig, weßhalb er jetzt auch häufig statt des weißen Arseniks (arsenige Säure) zum Vertilgen der Ratten benutzt wird; am Licht

Eigenschaften.

wird er geröthet, weßhalb er gegen den Zutritt desselben geschützt aufzubewahren ist.

Verhalten gegen Sauerstoff.

Der Phosphor zeichnet sich durch seine große Anziehungskraft zum Sauerstoff aus; schon bei gewöhnlicher Temperatur zieht er denselben aus der atmosphärischen Luft unter Entwicklung eines schwachen, nur im Dunklen wahrnehmbaren Lichtes an und verwandelt sich nach und nach in phosphorige Säure (mit vollkommener Phosphorsäure vermischt), welche auf 31,4 Th. Phosphor 24 Th. Sauerstoff enthält und hiernach der Formel PO_3 entsprechend zusammengesetzt ist. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit muß der Phosphor immer gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt und zwar unter Wasser oder, da dieses bei niedriger Temperatur fest wird und die Gefäße zersprengt, unter Weingeist aufbewahrt werden. Auch benutzt man dieses Verhalten des Phosphors zu mancherlei Spielereien, wie z. B. mit Phosphor an der Wand gemachte Schrift und andere Zeichen im Dunkeln leuchten. Sind größere Mengen Phosphor der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so steigt die Temperatur mit der Zunahme der Oxydation und jener entzündet sich endlich, wenn die Temperatur bis auf 36° gestiegen oder durch Mittheilung von anderen warmen Körpern dahin gebracht worden ist (weßhalb man den Phosphor nie trocken zwischen den warmen Händen oder auf anderen warmen Gegenständen bearbeiten darf), und verbrennt mit großer Licht- und Wärmeentwicklung zu Phosphorsäure, welche auf 31,4 Th. Phosphor 40 Th. Sauerstoff enthält und also der Formel PO_5 entsprechend zusammengesetzt ist. Stellt man die Verbrennung des zwischen Fließpapier abgetrockneten Phosphors unter einer trocknen, geräumigen Glocke an, so wird sich der entstehende weiße dicke Rauch von Phosphorsäure nach beendigter Verbrennung zu weißen Flocken verdichten, die alsbald wie Schneeflocken niederfallen und die wasserfreie Säure darstellen. Man kann größere Mengen derselben leicht gewinnen, wenn man unter einer trocknen geräumigen tubulirten Glocke eine Quantität Phosphor, welcher auf einem

Phosphorige Säure. — Phosphorsäure. — Darstellung der wasserfreien Säure.

Gestell mit eisernem Schälchen gegeben wird, bringt, die Glocke auf einem Teller oder anderen passenden Gefäße mit Quecksilber absperrt und in die Oeffnung derselben mittels eines durchbohrten Korkes den äußeren Schenkel einer Gasleitungsröhre von einem Apparat einsetzt, aus welchem trockenes, d. h. über Chlorcalcium geleitetes Sauerstoffgas entwickelt wird. Erhitzt man nun den Phosphor durch einen heißgemachten Eisendrath, so entzündet er sich sogleich und verbrennt, wenn während der Verbrennung fortwährend Sauerstoffgas nach der Flasche getrieben wird, vollständig zu wasserfreier Phosphorsäure. Diese stellt eine dem Schnee ähnliche, vollkommen weiße, lockere Masse dar, welche keinen Geruch besitzt, ungemein rasch und unter Zischen und Wärmeentwicklung (z. B. auf die Zunge gebracht, das Gefühl einer Verbrennung erregend) Wasser anzieht und einen rein sauren Geschmack besitzt; sie schmilzt in der Rothglühhitze zu einer nach dem Erkalten glasigen Masse und ist in der Weißglühhitze flüchtig. — Gewöhnlich wird aber die Phosphorsäure nur wasserhaltig, d. h. als Hydrat oder in Wasser gelöst benutzt und man gewinnt sie dann auf zweierlei Weise, nemlich entweder durch Oxydation des Phosphors oder durch Scheidung aus einem phosphorsauren Salz. Als Oxydationsmittel des Phosphors wird die Salpetersäure verwendet, welche zu diesem Zweck höchstens von 1,2 spec. Gew. sein darf und in einer geräumigen Retorte mit weiter Tubulatur bis zum Sieden erhitzt wird, worauf man in kleinen Quantitäten so lange Phosphor zusetzt, als noch Dämpfe entwickelt werden, welche sich beim Austritt an der Luft braungelb färben; hört diese Erscheinung auf, so wird der flüssige Inhalt der Retorte bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, um einen etwaigen Rückhalt von Salpetersäure zu entfernen. Schwieriger ist die Gewinnung einer reinen Phosphorsäure aus einem phosphorsauren Salze, von denen man gewöhnlich den phosphorsauren Kalk, wie er sich als Knochenasche darstellt, verwendet; diese wird im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure und Wasser, z. B. auf 5 Pfund Knochenasche 3 Pfund Schwefelsäurehydrat und 30 Pfund Wasser eine Stunde lang im Sieden erhalten, dann die

Eigenschaften derselben.

Darstellung der wasserhaltigen Säure:

a) durch Oxydation des Phosphors;

b) durch Scheidung aus der Knochenasche.

Flüssigkeit abgegossen und, mit dem durch Auspressen des Absatzes gewonnenen Theile vermischt, zur Syrupsconsistenz verdunstet. Der Rückstand enthält aber noch phosphorsaure Kalkerde und Magnesia; um das erstere Salz zu entfernen, wird der Syrup in der doppelten Menge höchst rectificirten Weingeistes aufgelöst und die von dem abgeschiedenen phosphorsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit in einer Retorte mit Vorlage der Destillation unterworfen, bis der Rückstand in der Retorte wiederum syrupartig geworden ist; dann wird dieser zur Beseitigung des Magnesiasalzes in einer Platinschale $\frac{1}{4}$ Stunde lang bis auf 315° erhitzt, wobei sich plötzlich dieses pulverig abscheidet; nach dem Erkalten löst sich beim Uebergießen mit Wasser die Phosphorsäure, während deren Magnesiasalz vollständig ungelöst bleibt. Wird die erhaltene wässerige Lösung oder die durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure erhaltene wässerige Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet und der Rückstand endlich in einem Platintiegel so weit und so lange erhitzt, bis er ruhig fließt, so erhält man nach dem Ausgießen desselben auf ein reines Blech das Phosphorsäurehydrat als eine feste, durchsichtige, farblose, harte Masse, welche wegen ihrer großen Aehnlichkeit mit gesundem Eis eisartige Phosphorsäure genannt wird und auf 71,4 Th. Phosphorsäure 9 Th. Wasser enthält, also PO_5, HO ist; sie zerfließt ziemlich rasch an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit und ist bei hoher Temperatur als Ganzes verdampfbar. Verdunstet man die durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit oder eine lange gestandene Lösung der eisartigen Phosphorsäure in Wasser in einer Platinflasche bei einer 213° nicht übersteigenden Temperatur, so scheidet sich beim Erkalten eine undurchsichtige, undeutlich krystallinische, dem Krümelzucker ähnliche Masse aus, welche auf 71,4 Th. Phosphorsäure 18 Th. Wasser enthält, also $PO_5, 2HO$ ist; verdunstet man endlich eine dieser Lösungen bis zur dünnen Syrupsconsistenz und überläßt den Rückstand an einem kühlen Orte der Ruhe, so scheiden sich wasserhelle, harte, spröde vier- und sechsseitige Säulen aus, welche auf 71,4 Th. Phosphorsäure 27 Th. Wasser

Eisartige Phosphorsäure.

Eigenschaften.

enthalten, also $PO_5, 3HO$ sind. Diese drei Hydrate der Phosphorsäure unterscheiden sich aber wesentlich in ihrem Verhalten gegen verschiedene Körper und müssen als verschiedene Modificationen betrachtet werden; während nemlich die frisch bereitete wässerige Lösung des ersten Hydrates (oder der durch Verbrennen des Phosphors erhaltenen wasserfreien Säure) mit den Lösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd, so wie auch mit Eiweiß weiße Niederschläge giebt, so fällt die Lösung des zweiten Hydrates nicht Chlorcalcium und Chlorbaryum, auch nicht das Eiweiß, und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, aber mehr erdigen Niederschlag, und die des dritten Hydrates zeigt sich ganz wirkungslos auf Chlorbaryum, Chlorcalcium, Eiweiß und salpetersaures Silberoxyd, verursacht aber in letzterem bei einem geringen Zusatz von Ammoniakwasser einen schön gelben Niederschlag; die Lösungen des ersten und zweiten Hydrates verlieren nach längerem Stehen, schneller aber durch Kochen, ebenfalls die Eigenschaft, auf Chlorbaryum, Chlorcalcium, salpetersaures Silberoxyd und Eiweiß fällend zu wirken.

Phosphorsaure Salze.

Die Phosphorsäure gehört zu den mächtigeren Säuren und ist auf trocknem Wege, d. h. in der Glühhitze im Stande, solche Säuren aus ihren Verbindungen abzuscheiden, welche auf nassem Wege, d. h. im gelösten Zustand ein Abscheidungsmittel der Phosphorsäure sind. Sie bildet mit den basischen Oxyden dreierlei Salze, welche den verschiedenen Hydraten entsprechen, nemlich solche, welche aus gleichen Mischungsgewichten Säure und Basis, andere, die auf 1 Misch.-Gew. Säure 2 Misch.-Gew. Basis oder 1 Misch.-Gew. Basis und 1 Misch.-Gew. Wasser, und die dritte, welche auf 1 Misch.-Gew. Säure 3 Misch.-Gew. Basis oder 2 Misch.-Gew. dieser und 1 Misch.-Gew. Wasser enthalten; die beiden ersten Arten verursachen in der Lösung von Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd einen weißen (welcher durch die zweiten Salze bei dem Silbersalz erdig ist), die letzten Salze aber in Silberoxydlösungen einen gelben Niederschlag. Sämmtliche phosphorsaure Salze geben beim Glühen

mit Kohle, Eisen oder Zink unter Oxydation derselben Phosphor, und die löslichen geben mit Bleioxyd- und Barytsalzen weiße Niederschläge, die sich aber von den ähnlichen schwefelsauren Salzen durch ihre Löslichkeit in Salpetersäure unterscheiden; auch haben sämmtliche in Wasser lösliche phosphorsauren Salze die Eigenschaft, ein in Wasser gelöstes Gemische von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniakwasser weiß zu fällen, wodurch sie sich besonders charakterisiren.

Anwendung.

Die Phosphorsäure für sich findet im Allgemeinen wenig Anwendung; man hat sie zum Wegätzen der auf Stein gravirten Zeichnungen vorgeschlagen. Ein größeres Interesse hat sie in therapeutischer Beziehung, indem sie trotz ihres Ursprunges von dem höchst giftigen Phosphor doch selbst nicht giftig wirkt und vielseitig medicinisch und auch diätetisch zum Ansäuern süßer Pflanzensäfte benutzt wird; es scheinen jedoch noch keine Erfahrungen gemacht zu sein, in wiefern sich die verschiedenen Hydrate auf den thierischen Organismus äußern, und es dürften Untersuchungen dieser Art jungen talentvollen Aerzten empfohlen werden.

Unterphosphorige Säure.

Wird eine Verbindung des Phosphors mit einer wässerigen oder weingeistigen Alkalilösung gekocht, so findet eine Wasserzersetzung statt, indem sich einerseits der Wasserstoff, anderseits aber auch der Sauerstoff mit Phosphor verbindet; die Sauerstoffverbindung ist ebenfalls saurer Natur, enthält aber auf 31,4 Th. Phosphor nur 8 Th. Sauerstoff, wonach sie aus gleichen Mischungsgewichten (PO) besteht und **unterphosphorige Säure** benannt worden ist; sie hat kein technisches Interesse.

Phosphoroxyd.

Wird Phosphor unter Wasser zum Schmelzen gebracht und dann Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft darauf geleitet, so oxydirt er sich ebenfalls und unter Lichtentwicklung, aber die Verbindung enthält nur sehr wenig Sauerstoff, nemlich auf 31 Th. Phosphor 4 Th. Sauerstoff (ist also P_2O), und verhält sich auch nicht sauer, weßhalb sie **Phosphoroxyd** genannt wird; dieses ist zinnoberroth und für sich

schwer entzündlich, verursacht aber augenblicklich die Entzündung des trocknen Phosphors, wenn es damit zusammengedrückt wird. Es ist auch der in den Phosphorfeuerzeugen die Enzündung zuerst einleitende Körper; die Phosphorfeuerzeuge werden nemlich auf die Weise bereitet, daß man in ein trocknes Glas ein Stückchen trocknen Phosphor bringt und das Glas so weit erhitzt, daß sich der Phosphor entzündet; da hier nicht hinreichender Sauerstoff zu diesem treten kann, so verbrennt er nur zum Theil in Phosphorsäure, zum Theil verwandelt er sich in das rothe Oxyd; wird das Glas vor der vollständigen Verbrennung des Phosphors verschlossen, so verlischt dieser und man hat ein Gemenge von Phosphor, Phosphoroxyd und Phosphorsäure, welches sich, durch Eintauchen eines Schwefelholzes herausgebracht, an der Luft rasch entzündet; um der wasseranziehenden Kraft der Phosphorsäure vorzubeugen, giebt man in das Glas etwas gebrannte Magnesia und verschließt dasselbe jedesmal sogleich nach dem Gebrauch. Das Phosphoroxyd bildet sich auch beim Verbrennen des Phosphors in atmosphärischer Luft unter einer Glocke gegen das Ende der Verbrennung, weßhalb man mit dem hierbei bleibenden Rückstand vorsichtig umgehen muß, um nicht selbst nach dem Erkalten eine neue Entzündung zu verursachen.

Phosphor-feuerzeuge.

Phosphor verbindet sich nur mit dem Wasserstoff im Moment dessen Freiwerdens; dieses ist der Fall bei der Bildung der unterphosphorigen Säure, ferner, wenn man ein Phosphormetall mit Wasser oder Phosphor mit einem gewässerten Alkali behandelt, wo das Wasser seinen Sauerstoff an einen Theil Phosphor abgeben muß und der frei werdende Wasserstoff einen anderen Theil Phosphor vorfindet und sich mit ihm zu einem gasförmigen Körper verbindet, welcher auf 31,4 Th. Phosphor 3 Th. Wasserstoff enthält, also $= PH_3$ ist, und Phosphorwasserstoff genannt wird ($4P + 3KO, HO = 3KO, PO + PH_3$). Dieses Gas hat kein allgemeineres Interesse, gewährt aber eine schöne Spielerei und ist für die physikalische Chemie von Wichtigkeit, indem es ohne Veränderung seiner Zusammensetzung mit zweierlei Ei-

Verhalten des Phosphors gegen Wasserstoff.

Phosphor-wasserstoff.

25*

genschaften begabt erhalten werden kann. Wenn man 1 Th. Phosphor mit 2 Th. concentrirter Aetzkalilösung in einer Retorte erhitzt, die ganz davon angefüllt wird und deren Halsmündung unter Wasser befindlich ist, so tritt die oben beschriebene Zersetzung ein und es entwickelt sich ein Gas, welches den Geruch nach faulen Fischen hat und sich in dem Moment, wo es mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, mit weißer Flamme entzündet, wobei ein ringförmiger Rauch kreiselnd in die Höhe steigt, wie ihn manche Raucher mit dem Tabaksdampf durch Ausstoßen aus der Mundhöhle verursachen können. Diese Erscheinung erneuert sich mit fast jeder auftretenden Luftblase und dauert so lange, bis der Phosphor verschwunden oder das Kali mit unterphosphoriger Säure gesättigt ist. Läßt man auf Phosphorcalcium Salzsäure wirken, so entwickelt sich eine Gasart, welche dieselbe Zusammensetzung und denselben Geruch, wie das oben beschriebene Gas, aber nicht die Eigenschaft hat, sich an der Luft zu entzünden; man unterscheidet deßhalb leicht- und schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas und kann letzteres durch Vermischen mit etwas salpetriger Säure in die leicht entzündliche, diese aber durch Vermischen mit etwas Aetherdampf u. s. w. in die schwer entzündliche Modification verwandeln.

Darstellung.

Eigenschaften.

Der Phosphor verbindet sich auch mit Stickstoff, mit den Salz- und Kieszeugern; mit dem Kohlenstoff hat man noch keine bestimmte Verbindung bilden können. Keine dieser Verbindungen hat ein allgemeineres Interesse; die mit Schwefel findet schon bei gewöhnlicher Temperatur und in sehr vielen Verhältnissen statt und es ist hierfür nur zu erwähnen, daß bei wenig gesteigerter Temperatur, z. B. bei der Temperatur der inneren Handfläche, selbst unter Wasser die gegenseitige Reaktion mit einer solchen Heftigkeit hervortreten kann, daß sie sich durch die heftigsten Explosionen kund giebt, wodurch der Experimentator sehr gefährlich verletzt und verbrannt werden kann. Mit den Metallen verbindet sich der Phosphor ebenfalls und oft unter Feuerscheinung; die Verbindungen haben noch nicht ganz die metallische Beschaffenheit verloren, indem

Verhalten des Phosphors gegen andere Elemente;

gegen Metalle.

sie fest, meist spröde und viele auch metallglänzend sind; sonst ist aber der Phosphor nur von nachtheiligem Einfluß auf die Metalle, indem schon ein geringer Gehalt, wie z. B. in dem Eisen aus dem Sumpferz, dieselben für viele Zwecke untauglich macht.

Arsen.

Mit dem Namen Arsen oder Arsenikmetall wird ein Element bezeichnet, welches ziemlich häufig im Mineralreich vorkommt, nemlich rein oder fast rein (gediegen) im sog. Scherbenkobalt, mit Sauerstoff in der Arsenikblüthe, mit Schwefel im Arsenikkies, Realgar und Operment und mit verschiedenen Metallen verbunden, die sich dann als Erze darstellen. Unterwirft man den natürlich vorkommenden Scherbenkobalt für sich, oder den weißen Arsenik mit Kohle vermischt, in einem hohen Kolben der trocknen Erhitzung, so erhält man das reine Arsen als eine sehr spröde und leicht pulverisirbare, bläulich-weiße und stark glänzende, überhaupt ganz metallische Masse von 5,7 spec. Gewicht; es verflüchtigt sich schon bei 180° in grauweißen, knoblauchartig riechenden Dämpfen, welche sich bei der langsamen Sublimation zu Tetraëdern, quadratischen Oktaëdern und Säulen verdichten, ist aber dabei nicht schmelzbar.

Vorkommen.

Darstellung.

Eigenschaften.

Das Arsen ist ziemlich leicht oxydirbar; schon an der Luft verliert es bald seinen Glanz, läuft pfauenschweifartig an und bedeckt sich nach und nach mit einem schwarzen Pulver, welches nach Einigen ein besonderes Oxyd, Arsenoxyd, AsO, nach Anderen ein Gemenge von Arsen und einer höheren Oxydationsstufe desselben ist. Kocht man das so veränderte Arsen mit Wasser, so wird die Decke gelöst und man erhält eine sehr giftige Flüssigkeit, welche, mit Zucker vermischt, als Fliegenwasser benutzt wird; die Decke erneuert sich wieder an der Luft, weßhalb man nach einiger Zeit das Arsen wieder mit Wasser abkochen kann und so oft eine giftige Flüssigkeit erhält, als noch Arsen vorhanden ist. Wird das Arsen an der Luft oder in Sauerstoffgas erhitzt, so verbrennt es mit blaßblauer Flamme zu einem sauren Oxyd, welches auf 75,3 Th. Arsen 24 Th. Sauerstoff ent-

Verhalten zu Sauerstoff.

Arsenoxyd.

Arsenige Säure.

hält, also AsO_3 ist und arsenige Säure genannt wird. Diese erhält man im Großen beim Rösten arsenhaltiger Erze in Oefen mit besonderen Rauchfängen, in den sog. Giftfängen, als Nebenprodukt und reinigt sie durch Sublimation in verschlossenen eisernen Gefäßen, wobei man sie entweder in sechsseitigen Tafeln, regelmäßigen Oktaëdern und Tetraëdern von 3,699 oder, und gewöhnlicher, als eine spröde, glasartige, durchsichtige Masse von 3,7385 spec. Gewicht erhält; die letztere verwandelt sich nach und nach von außen nach innen, ohne eine chemische Veränderung zu erleiden, in eine weiße porcellanartige Masse, in welcher Form sie meist in den Handel kommt und weißer Arsenik genannt wird; diese Umänderung ist bedingt durch den Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand, gleich wie der sog. Gerstenzucker im frisch bereiteten Zustand eine glasartige Masse darstellt, die aber durch längeres Liegen krystallinische Struktur annimmt und undurchsichtig wird. Unter geeigneten Umständen ist dieser Uebergang der amorphen arsenigen Säure in den krystallinischen Zustand mit Lichtentwicklung begleitet; löst man z. B. ein Stück der glasartigen arsenigen Säure in heißer wässeriger Salzsäure und läßt die helle Lösung an einem dunklen Ort abkühlen, so wird man von Zeit zu Zeit in derselben eine blitzähnliche Lichtentwicklung wahrnehmen, die so lange andauert, als sich noch während der Abkühlung etwas abscheidet; untersucht man dann im Hellen den ausgeschiedenen Theil mit dem bewaffneten Auge, d. h. unter einem Vergrößerungsglas, so wird man denselben zum großen Theil als eine Zusammenhäufung kleiner Krystalle erkennen. Die arsenige Säure verflüchtigt sich leicht in geruchlosen Dämpfen, welche sich, wenn die Erhitzung in einer langen Glasröhre vorgenommen wird, an dem kälteren Theile derselben zu einem krystallinischen Mehlpulver verdichten; in dieser Form findet sie sich auch häufig in den Giftfängen und kommt dann oder auch im gepulverten Zustand als Giftmehl in den Handel; sie ist geruchlos und besitzt einen herben, scharfen, metallischen, hintennach etwas süßlichen Geschmack und wirkt ungemein giftig, weßhalb sie häufig zum Tödten belästigender Haus- und Feldthiere angewendet wird,

Eigenschaften.

aber auch leider oft theils absichtslos, theils absichtlich zum Vergiften der Menschen dient, und darum ihr Gebrauch für erstere Zwecke ganz verwerflich ist, da sie hierdurch zu leicht in die Hände leichtsinniger oder gewissenloser Menschen kommen kann und die vergifteten Thiere gewöhnlich vor dem Sterben einen Theil des eingenommenen Arsens wieder ausbrechen, wodurch andere Gegenstände verunreinigt und in Gift verwandelt werden können. Merkwürdigerweise werden die Pferde von selbst größeren Gaben der arsenigen Säure nicht getödtet, vielmehr sollen dieselben durch den anhaltenden Genuß derselben wohlbeleibt und sie von Roßhändlern angewendet werden, um abgemagerten Pferden ein abgerundetes schönes Ansehen zu geben. Die arsenige Säure wirkt auch fäulnißwidrig, weßhalb, und zugleich zur Abhaltung des Ungeziefers, sie zum Einreiben der zum Ausstopfen bestimmten Thierhäute auf deren Innenseite benutzt wird. Die arsenige Säure löst sich nur wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, doch scheint sie um so mehr sich darin zu lösen, je länger sie damit in Berührung ist oder gekocht wird.

Chemisches Verhalten.

In Berührung mit brennbaren Körpern wird die arsenige Säure in der Hitze leicht zersetzt, indem sie ihren Sauerstoff an diese abgiebt und zu Arsen, welches sich verflüchtigt, reducirt wird; stellt man diesen Versuch in einer reinen, engen, unten zugeschmolzenen Glasröhre, z. B. mit Kohle an, indem man diese mit arseniger Säure vermengt und das Gemische mit einigen Kohlensplittern bedeckt, dann aber erst diese durch die Flamme einer Weingeistlampe und, wenn sie glühen, das Gemenge erhitzt, so wird sich alsbald an dem oberen kälteren Theile der Röhre ein metallisch glänzender Ring absetzen, welcher aus reinem Arsen besteht. Es ist dieses ein Fundamentalversuch bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Vergiftungen mit arseniger Säure; ist dieser unterlassen worden oder hat er bei mehreren genauen Wiederholungen ein negatives Resultat gegeben, so ist im ersten Falle die Untersuchung ohne Umsicht ausgeführt worden und deßhalb ganz ohne Werth, im anderen mit Gewißheit anzunehmen, daß in den untersuchten Substanzen keine arsenige

Säure enthalten ist, obgleich Arsen in einer anderen Verbindungsweise, z. B. als Schwefelarsen, vorhanden sein kann, was auf die weiter unten anzugebende Weise zu ermitteln ist. Die arsenige Säure wird aus ihrer wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff als gelbes, in seiner Zusammensetzung der arsenigen Säure entsprechendes Schwefelarsen gefällt, welches Verhalten ebenfalls von großem Interesse bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen ist, besonders da, wie weiter unten angegeben wird, aus dem Schwefelarsen das Arsen ebenfalls in Form des metallischen Ringes abgeschieden werden kann.

Arsenigsaure Salze.

Die arsenige Säure sättigt die Basen vollständig und bildet mit ihnen Salze, die aber zum Theil schon durch die Kohlensäure zersetzt werden; diese werden im trocknen Zustand beim starken Erhitzen zersetzt, indem arsenige Säure oder (bei solchen Basen, die sich noch mit mehr Sauerstoff verbinden können) Arsen sublimirt; sämmtliche geben beim Glühen mit Kohle oder in einem Raume von Wasserstoffgas Arsen. Nur die Salze der Alkalien lösen sich in Wasser, alle übrigen aber in Salpetersäure oder Salzsäure, einige auch in Wasser, welches Ammoniak gelöst enthält. Die löslichen arsenigsauren Salze zeichnen sich durch folgendes Verhalten gegen Reagentien aus:

Verhalten gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoff verursacht in den angesäuerten Lösungen der Salze, so wie in der Lösung der arsenigen Säure einen gelben, in reinen und kohlensauren Alkalien und in Schwefelammonium löslichen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen beim Erhitzen vollkommen flüchtig ist, wodurch er sich hinreichend von dem in der Farbe ganz ähnlichen Schwefelcadmium unterscheidet;

Kalkwasser bringt in den Lösungen der Salze und der reinen Säure bei gehöriger Menge einen weißen, sowohl in arseniger Säure, als auch in Ammoniak und auch etwas in Chlorna-

trium oder salpetersaurem Kali löslichen Niederschlag hervor, der wegen seiner Löslichkeit in Ammoniak nicht entstehen kann, wenn die Lösung zugleich ein Ammoniaksalz enthält, indem dieses durch das Kalkwasser zersetzt wird;

Chlorcalcium oder Chlorbaryum wirken nicht auf reine, wohl aber auf die mit Ammoniak gesättigte Säure, indem dann durch ersteres sogleich, durch letzteres später (durch Chlorstrontium oft erst nach einigen Tagen) ein weißer Niederschlag entsteht;

Schwefelsaures Eisenoxydul oder Oxyd verursachen nur in der mit Ammoniak gesättigten Säure Niederschläge, von denen der durch ersteres erzeugte weiß, der durch letzteres gebildete orangefarben ist; beide sind in Essigsäure unlöslich, wodurch sie sich von dem frisch gefällten Eisenoxydul- oder Oxydhydrat unterscheiden;

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in der mit Ammoniak neutralisirten Säure einen schön zeisiggrünen Niederschlag hervor, welcher in Ammoniakwasser oder Kalilauge und auch in Salzsäure löslich ist, aus den alkalischen Lösungen aber durch einen geringen Zusatz von Salzsäure wieder abgeschieden wird;

Salpetersaures Silberoxyd verursacht in der reinen Säure eine gelbliche Trübung, in der vollkommen mit Ammoniak neutralisirten Säure einen gelben, in Ammoniak und in Salpetersäure löslichen Niederschlag, welcher sich durch die dunklere Farbe und durch die geringere Löslichkeit in Essigsäure von dem phosphorsauren Silberoxyd unterscheidet;

Verhalten gegen Eisenoxydhydrat

Eisenoxydhydrat im feuchten Zustand scheidet aus den reinen Lösungen der Säure dieselbe gänzlich ab, indem es damit eine unlösliche Verbindung bildet. Dieses Verhalten der arsenigen Säure ist vom

höchsten Interesse, indem uns dadurch die Gelegenheit gegeben wird, bei Vergiftungen mit dieser Säure, wenn sie noch nicht zu tief auf den thierischen Organismus eingewirkt hat, die üblen Folgen aufzuheben. In den meisten Ländern besteht auch jetzt die Verordnung, das Eisenoxydhydrat für solche Fälle in der passenden Form in den Apotheken vorräthig zu halten, um es nöthigen Falles rasch anwenden zu können. Das Eisenoxydhydrat wird durch Fällung eines reinen Eisenoxydsalzes mit einem Alkali erhalten und der gebildete Niederschlag nur gehörig ausgewaschen, aber nicht getrocknet, worauf man ihn als einen dicken Brei in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt. In dieser Form zeigt sich dieses Präparat so anziehend auf arsenige Säure, daß man die helle Flüssigkeit, welche man nach der Behandlung der wässerigen Lösung der arsenigen Säure mit hinreichendem Eisenoxydhydrat erhält, ohne Gefahr trinken kann. Sehr auffallend kann man die Wirkung desselben nach stattgefundener Vergiftung an Blutegeln beobachten; bringt man zu dem Wasser, in welchem sich ein Blutegel befindet, etwas gepulverte arsenige Säure, so wird dieser alsbald unruhig, bedeckt sich auf seiner ganzen Oberfläche mit der gepulverten Säure und später treten krampfhafte, immer heftiger werdende Zuckungen ein; rührt man in diesem Zeitpunkt das Eisenoxydhydrat zu dem Wasser, so hören diese krampfhaften Zuckungen augenblicklich auf und jenes schlägt sich auf dem Blutegel nieder, welcher sich nun fast ruhig verhält, nach einiger Zeit aber wieder Bewegung erhält und sich an die Glaswand ansaugt, während sich die Eisenoxydhydratdecke ablöst, und nach 3 — 4 Tagen ist der Blutegel wieder so gesund, wie zuvor. Bei schleuniger Hülfeleistung und Mangel an Eisenoxydhydrat kann man sich auch des Schlammes, welcher in den Löscheimern der Schmiede durch Eintauchen des glühenden Eisens gebildet wird, bedienen, doch mag die Hülfe nicht so sicher sein.

und Anwendung desselben als Entgiftungsmittel.

Anwendung arsenigsaurer Salze.

Mehrere arsenigsaure Salze haben technische Anwendung; so wird das arsenigsaure Kali, wie man es im aufgelösten Zustand durch Kochen von 1 Th. arseniger Säure, 3 Th. kohlensaurem Kali und 15 Th. Wasser erhält, beim Kattundruck angewendet, um mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak bedruckte Stellen durch Eintauchen und Bewegen des Zeuges in dieser Lösung schön grün zu färben, was aber ganz verwerflich ist; es wird auch zur Darstellung des Schweinfurter Grüns, Wiener Grüns u. s. w. benutzt; auch diese Farben, welche dann immer arsenhaltig sind, können trotz der innigen Verbindung zwischen dem Metalloxyd und der arsenigen Säure Vergiftungsfälle herbeiführen, da sie mitunter noch, trotz aller polizeilichen Verbote, zum Färben von Gebäcken u. s. w. benutzt werden; selbst ihre gewöhnlichste Anwendung, nemlich die zum farbigen Ueberziehen der Stubenwände kann die Veranlassung zu Vergiftungen geben, wenn sie nicht mit einem gehörigen Bindemittel aufgetragen werden, in welcher Beziehung dem Vater des Verf. ein derartiger Vergiftungsfall zur Untersuchung vorkam. Ein jetzt regierender Fürst wurde während seines längeren Aufenthaltes in einer fremden Stadt kränkelnd und die Symptome der Krankheit waren denen, die bei Vergiftungen mit arseniger Säure sich einstellen, so ähnlich, daß sie für solche gehalten wurden, obgleich man bei keinem Nahrungsmittel oder Getränk Spuren von Arsen auffinden konnte; der Fürst wurde immer leidender, was eine in dessen Umgebung sich befindende Person bestimmte, meinem Vater verschiedene hierauf Bezug habende Mittheilungen, unter anderen aber auch die zu machen, daß es in dem Wohnzimmer des Fürsten ungemein stäube, so daß täglich ein mehrmaliges Reinigen der Möbels nothwendig sei. Mein Vater wurde dadurch bestimmt, sich eine Quantität dieses Staubes sammeln zu lassen und unterwarf ihn der chemischen Untersuchung, wobei er alsbald die Gegenwart des Arsens darthat und bei der Besichtigung des Zimmers, welches unter einem Getreideboden befindlich und so durch die daselbst vorgenommenen Beschäftigungen in häufiger Erschütterung war, fand, daß dessen Anstrich in einem schlecht aufgetragenen Schweinfurter Grün bestand und dieses sich selbst

durch den Vorstwisch leicht abfegen ließ. Hiermit war der Grund der Arsenikvergiftung erkannt und die Krankheit wurde durch geeignete Mittel und Wohnungsveränderung beseitigt.

Arsensäure.

Darstellung.

Eigenschaften.

Chemisches Verhalten.

Wird die arsenige Säure mit einem Gemische von Salpetersäure und Salzsäure (auf 1 Th. der ersteren 12 Th. Salpetersäure von 1,25 und 1 Th. Salzsäure von 1,2 spec. Gewicht) in einer Retorte gelinde erwärmt und später die überschüssigen Säuren abdestillirt, so nimmt 1 Misch.-Gew. jener noch 2 Misch.-Gew. Sauerstoff auf und verwandelt sich in Arsensäure ($= AsO_5$), welche nach dem Erhitzen bis beinahe zum Glühen und Erkalten eine farblose, durchsichtige, glasähnliche Masse von 3,7342 spec. Gewicht darstellt, aber, wie die arsenige Säure, nach und nach milchweiß und porcellanartig wird; sie hat einen später sich erst entwickelnden sehr sauren und scharfen Geschmack, zerfließt langsam an der Luft und löst sich langsam, aber reichlich in Wasser, und ist deßhalb viel giftiger, als die arsenige Säure. In der Rothglühhitze zerfällt sie in Sauerstoffgas und arsenige Säure und beim Erhitzen in Wasserstoffgas oder mit Kohle, Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Alkalimetallen, Wismuth, Zink und mehreren anderen Metallen wird sie unter Oxydation derselben zu arseniger Säure oder zu Arsen desoxydirt; setzt man in einer engen, an der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhre z. B. einen mit Arsensäure getränkten und getrockneten Kohlensplitter, welcher mit mehreren anderen reinen Kohlensplittern bedeckt ist, ganz auf dieselbe Weise, wie die arsenige Säure, der Erhitzung aus, so bildet sich auch hier ein metallisch glänzender Ring an dem kälteren Theil der Röhre. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt die Arsensäure einen gelben Niederschlag, welcher die der Säure entsprechende Schwefelverbindung ist. Ein ganz besonderes Verhalten zeigt die Arsensäure gegen Zucker, indem die vermischten farblosen Lösungen beider Körper beim Erwärmen eine dunkelrothe Färbung annehmen.

Arsensaure Salze.

Die Kohlensäure ist eine ziemlich mächtige Säure; sie

löst Zink, Eisen oder Zinn, wobei aus dem vorhandenen Wasser Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird, der aber im Moment seines Freiwerdens auf einen Theil der Arsensäure zersetzend wirkt, indem er einerseits mit deren Sauerstoff zu Wasser, anderseits mit deren Arsen zu einer gasförmigen Verbindung sich vereinigt, welche ungemein giftig wirkt, weßhalb man derartige Operationen nur mit großer Vorsicht und an einem gut ziehenden Orte vornehmen darf. Die Arsensäure bildet mit den basischen Oxyden ganz wie die Phosphorsäure (s. S. 385.) drei Reihen von Salzen; diese werden beim Glühen für sich nur dann zersetzt, wenn sie aus gleichen Mischungsgewichten Säure und Basis bestehen, indem sie dann $\frac{1}{3}$ der Arsensäure als arsenige Säure und Sauerstoffgas abgeben. Sämmtliche arsensaure Salze werden beim Glühen in Wasserstoffgas oder mit Kohle und anderen brennbaren Körpern unter Abscheidung von Arsen oder Bildung von Arsenmetall zersetzt. Nur die Alkalisalze sind in Wasser, die übrigen in Arsensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Salmiak löslich. Die löslichen arsensauren Salze, so wie die reine Arsensäure, zeichnen sich durch folgendes Verhalten gegen Reagentien aus:

Verhalten gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoff bringt in der wässerigen Lösung der reinen Säure oder in der salzsauren Lösung der arsensauren Salze einen gelben, in reinen und kohlensauren Alkalien und Schwefelammonium löslichen Niederschlag hervor, welcher aus verdünnten Lösungen erst nach längerer Zeit oder beim Erhitzen entsteht;

Kalkwasser verursacht in der Lösung der reinen Säure und der angesäuerten Salze erst bei einem Ueberschuß, in den neutralen Salzen aber sogleich einen weißen, in Säuren und Ammoniaksalzen, namentlich in Salmiak löslichen Niederschlag, welcher aus arsensaurem Kalk besteht;

Chlorcalcium oder Chlorbaryum geben nur in den neutralen Lösungen der arsensauren Salze einen weißen Niederschlag, welcher in Ammoniak-

salzen löslich ist und deßhalb nicht entstehen kann, wenn solche bereits vorhanden sind;

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt nur mit den neutralen, phosphorsaures Kupferoxydammoniak aber auch mit den sauren Lösungen einen blassen, blaugrünlichen Niederschlag, welcher in Säuren und Alkalien löslich ist;

Salpetersaures Silberoxyd verursacht nur in den neutralen, salpetersaures Silberoxydammoniak aber auch in den sauren Lösungen einen braunrothen, in Säuren und Alkalien löslichen Niederschlag.

Arsensaures Kali.

Unter den arsensauren Salzen ist insbesonders das arsensaure Kali von technischem Interesse; es wird durch Verpuffen gleicher Mischungsgewichte oder 99 Th. arseniger Säure und 101 Th. Salpeter in einem glühenden Tiegel erhalten, wobei man sich aber höchst vorsichtig benehmen muß, daß keine Kohle in den Tiegel fällt, indem diese auf das gebildete arsensaure Kali desoxydirend wirkt und Arsenkalium entsteht, welches dann beim Uebergießen der geschmolzenen Masse unter Entwicklung des sogleich zu beschreibenden Arsenwasserstoffes zersetzt wird. Das arsensaure Kali dient noch bei der Kattundruckerei als Zusatz zu der sog. Weißpapp und auch jetzt häufig zum Tränken von Papier, um dieses im feuchten Zustand, mit Zucker bestreut, zum Tödten der Fliegen zu benutzen; beide Verwendungen sollten aber gänzlich verboten werden, da sie leicht zu unabsichtlichen oder böswilligen Vergiftungen Veranlassung geben.

Verhalten gegen Wasserstoff.

Das Arsen wirkt nicht auf ungebundenen Wasserstoff; anders verhält es sich aber, wenn beide im Moment ihres Freiwerdens auf einander wirken oder frei werdendes Wasserstoffgas mit arseniger Säure, Arsensäure oder einem Salze derselben in Berührung ist; dann treten nemlich beide zusammen oder der Wasserstoff zerlegt das Oxyd des Arsens, indem es sich einerseits mit dessen Arsen, anderseits mit dessen Sauerstoff verbindet und also neben Wasser auch ein Arsen-

wasserstoff (AsH_3) gebildet wird. Diese Verbindung entsteht immer dann, wenn arsenhaltige Metalle entweder, wie bei den Alkalimetallen, mit Wasser oder, wie bei den schweren Metallen, mit wässerigen Säuren in Berührung kommen, oder wenn man zu einer Mischung, aus welcher Wasserstoffgas entwickelt wird, eine sauerstoffhaltige Arsenverbindung giebt, wo sie mit mehr oder weniger reinem Wasserstoffgas vermischt als eine farblose und unsichtbare Gasart auftritt, welche von 2,7 spec. Gewicht ist, äußerst giftig wirkt und schon in geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemischt beim Einathmen derselben Uebelkeit, Erbrechen, Schwindel und Beklemmung verursacht. Ihr Auftreten giebt sich schon durch den höchst widerlichen Geruch zu erkennen und es ist Allen zu rathen, welche sich mit der Auflösung von Metallen, die mit Wasserstoffentwicklung verbunden ist, beschäftigen, augenblicklich den Raum zu verlassen, worin sie diesen Geruch wahrnehmen, oder, wenn sie im Freien arbeiten, sich dabei so zu stellen, daß der Wind die auftretende Gasart von ihnen wegtreibt. Das im Handel vorkommende Zink oder Zinn enthält nicht selten Arsen und werden diese Metalle mit Salzsäure oder wässeriger Schwefelsäure behandelt, so tritt dieses an den frei werdenden Wasserstoff; aber auch die zur Lösung der genannten Metalle dienenden Säuren können Arsen enthalten, wo dann ebenfalls Arsenwasserstoff entwickelt wird. Durch das chemische Verhalten läßt sich aber dieser sehr leicht erkennen; löst man z. B. reines Zink in reiner Salzsäure und läßt das auftretende Wasserstoffgas durch eine enge, rechtwinklig gebogene Röhre streichen, welche mittels eines Korkes (der noch mit einem bis zum Boden des Entwicklungsgefäßes reichenden Röhrentrichter versehen ist) in die Oeffnung desselben befestigt wird, und nähert der Mündung der Röhre nach dem Verdrängen der eingeschlossenen Luft einem brennenden Körper, so wird sich das ausströmende Wasserstoffgas entzünden und mit einer sehr matt leuchtenden Flamme verbrennen, ohne daß aus der Flamme etwas Sichtbares auftritt oder beim Erhitzen des hinteren Theiles der Röhre an dieser etwas abgesetzt wird. Läßt man aber dann durch den Röhrentrichter einige

Arsenwasserstoff.

Eigenschaften.

Chemisches Verhalten.

Tropfen einer Lösung von arseniger Säure, Arsensäure oder einem Salze derselben durch den Röhrentrichter nach dem Entwicklungsgefäß laufen, so wird die Flamme augenblicklich hellblau werden und einen weißen, dicken Rauch entwickeln, welcher das Produkt der Verbrennung des von dem Wasserstoff gebundenen Arsens, also arsenige Säure ist, und erhitzt man den hinteren Theil der Röhre durch die Flamme einer Weingeistlampe, so wird sich der erhitzte Theil der Röhre im Inneren mit einer metallisch glänzenden Decke überziehen, indem der Arsenwasserstoff bei der stattfindenden hohen Temperatur wieder in seine Bestandtheile zerfällt. Hält man in die Flamme des mit Arsen verbundenen Wasserstoffgases eine Glasröhre oder besser eine Porcellanplatte, so wirft sich der Sauerstoff wegen seiner zur Verbrennung unzureichenden Menge vorzugsweise nur auf den Wasserstoff, während das Arsen abgeschieden wird und sich an der Röhre oder Porcellanplatte als ein metallisch glänzender Ueberzug niederschlägt. Dieses Verhalten des Arsenwasserstoffes und die Leichtigkeit, mit welcher die meisten Arsenverbindungen in diesen übergehen, würde dasselbe für das sicherste Erkennungsmittel des Arsens machen, wenn nicht auch das Antimon dieselbe Eigenschaft hätte, mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung zu bilden, welche sich in Beziehung auf seine Verbrennung und Zersetzung in der Hitze dem Arsenwasserstoff sehr ähnlich zeigt. Es gehören aber jetzt, wie später angeführt wird, die Umwandlung der Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff und die Verbrennungs- und Zersetzungserscheinungen desselben zu denjenigen Versuchen, welche unbedingt bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Arsen ausgeführt werden müssen. Um dann ganz sicher zu sein, daß man wirklich Arsenwasserstoff, aber nicht Antimonwasserstoff in Entwicklung hat, läßt man einen größeren Theil des Gases in concentrirte Salpetersäure strömen, wobei sich seine beiden Bestandtheile oxydiren und namentlich das Arsen in arsenige Säure verwandelt wird, die dann leicht durch ihr Verhalten gegen Reagentien erkannt werden kann. Es ist aber bei den Ausführungen dieser Versuche unbedingt nothwendig, daß man zuvor das Zink, die zur Wasserstoffentwicklung dienende Säure und die Sal-

petersäure selbst auf einen Gehalt an Arsen geprüft hat, um nicht zu falschen Resultaten geführt zu werden; die Säuren werden im verdünnten Zustand mit Schwefelwasserstoff behandelt oder der eben angeführten Probe unterworfen und das Zink muß aus reinem Zinkoxyd reducirt und darf, wenn es einmal mit einer arsenhaltigen Flüssigkeit in Berührung war, nicht zu einem zweiten Versuch verwendet werden, indem es dabei einen Theil Arsen in sich aufnimmt, welcher fest an der Oberfläche haftet und bei Berührung mit Säuren wieder als Arsenwasserstoff auftritt. Man bedient sich bei diesen Versuchen am besten einer kleinen zweihalsigen Flasche zur Entwicklung des Wasserstoffgases und setzt mittels durchbohrter Korke in die eine Oeffnung einen Röhrentrichter, in die andere aber die Gasleitungsröhre oder noch besser, fürerst eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (um für die Verbrennungs- und Zersetzungsversuche das Gas auszutrocknen) und an diese erst die engere Gasleitungsröhre.

Verhalten des Arsens gegen Schwefel.

Unter den Verbindungen des Arsens mit den Salz- und Kieszeugern (solche mit Stickstoff oder Kohlenstoff sind unbekannt) sind noch die Schwefelverbindungen von allgemeinem Interesse, theils wegen ihrer technischen Verwendung, theils wegen ihrer Bildung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Das Arsen verbindet sich mit dem Schwefel unmittelbar beim Erhitzen in zwei Verhältnissen, nemlich zu Zweifach- und Dreifach-Schwefelarsen; diese letztere Verbindung und das Fünffach-Schwefelarsen bilden sich auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf arsenige Säure oder Arsensäure ($AsO_3 + 3\,SH = AsS_3 + 3\,HO$ und $AsO_5 + 5\,SH = AsS_5 + 5\,HO$).

Doppelt-Schwefelarsen oder Realgar.

Das D o p p e l t - S c h w e f e l a r s e n findet sich natürlich als R e a l g a r oder R u b i n s c h w e f e l in rubinrothen Krystallen von 3,55 — 3,6 spec. Gewicht und wird künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit überschüssigem Arsen als eine rubin- oder braunrothe, glasige, wenig durchscheinende, leicht schmelzbare und flüchtige Masse erhalten; es verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu arseniger und schwefeliger Säure, löst sich

in ätzenden Alkalien und verhält sich sonst wie das Dreifach-Schwefelarsen; es enthält auf 75,3 Th. Arsen 32 Th. Schwefel und ist demnach AsS_2. Das pomeranzengelbe Pulver wird noch mitunter als Malerfarbe, in welcher Beziehung es aber jetzt durch Chromorange ersetzt wird, ferner zur Reduktion des Indigos behufs des Kasten- und Schilderblaus und zur Darstellung brauner Farben in der Kattundruckerei, zu welchen letzteren es aber wegen des nicht völlig zu entfernenden Schwefelwasserstoffgeruches unpraktisch ist, benutzt. Es verstärkt ungemein den Glanz der abbrennenden Weißfeuermassen, wie z. B. ein Gemische von 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel und 2 Th. Realgar, bekannt als chinesisches Weißfeuer, mit dem blendendsten Lichte verbrennt. Das der arsenigen Säure entsprechende Dreifach-Schwefelarsen findet sich unter dem Namen Auripigment, Operment oder Rauschgelb natürlich in citronengelben, undeutlich krystallinischen Massen von 3,48 spec. Gew. und wird künstlich und zwar auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen von gleichen Mischungsgewichten Realgar und Schwefel oder durch Destillation von 198,6 Th. oder 2 Misch.-Gew. arseniger Säure und 144 Th. oder 9 Misch.-Gew. Schwefel unter gleichzeitiger Bildung von schwefeliger Säure ($2\,AsO_3 + 9\,S = 2\,AsS_3 + 3\,SO_2$) als eine lebhafte citronen- bis orangengelbe, durchscheinende, beim Zusammenreiben ein pomeranzengelbes Pulver gebende Masse und auf nassem Wege durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf in Salzsäure gelöste arsenige Säure oder arsenigsaure Salze als ein gelbes Pulver erhalten ($AsO_3 + 3\,SH = AsS_3 + 3\,HO$); in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure verursacht Schwefelwasserstoff nur eine Gelbfärbung derselben, indem das gebildete Schwefelarsen im Wasser gelöst bleibt und sich erst beim Zusatz von Salzsäure abscheidet. Die Verbindung besteht aus 75,3 Th. Arsen und 48 Th. Schwefel und ist demnach AsS_3. Das Auripigment verbrennt mit blauer Flamme zu schwefeliger und arseniger Säure, löst sich sehr leicht in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim Verdunsten trübe wird und das Aufgelöste fallen läßt, und wird bei der Behandlung

Dreifach-Schwefelarsen oder Auripigment.

mit Kali zersetzt, indem sich ein Theil von dessen Sauerstoff mit dem Arsen zu arseniger Säure und dieser mit dem unzersetzten Kali zu arsenigsaurem Kali, das reducirte Kalium aber mit einem Theil des Schwefels zu Schwefelkalium und dieses wieder mit dem unzersetzten Schwefelarsen zu einem Schwefelsalz verbindet ($2\,AsS_3 + 4\,KO = KO, AsO_3 + AsS_3, 3\,KS$). Es wird bei der Erhitzung mit Kohle und einem Metall, welches sich leicht in Schwefelmetall verwandelt, zersetzt, indem sich Arsen abscheidet, welches sich, wenn die Zersetzung in einer engen Röhre vorgenommen wird, als ein metallisch glänzender Ring an dem kälteren Theile derselben absetzt. Die Lösung des Auripigments in Kalilauge wird als desoxydirendes Mittel für Indigo, d. h. zur Bereitung der Indigküpe benutzt, was aber gänzlich zu verwerfen ist, da sie arsenige Säure enthält und deßhalb äußerst giftig wirkt; auch giebt es andere bessere Reduktionsmittel für den Indigo, wie z B. eine Mischung aus Zinnoxydul und Zuckerkalk den Indigo ebenfalls und für dieselben Zwecke desoxydirt, ohne im mindesten gefährlich für die Arbeiter zu sein. Auch die früher besonders häufige Anwendung des Auripigments als Malerfarbe ist ganz unzulässig, da das Auripigment häufig aus einem Gemenge von Schwefel mit überschüssiger arseniger Säure dargestellt wird, der Ueberschuß derselben dann mit der neuen Verbindung sublimirt und diese von lebhafterer Farbe, aber auch sehr giftig macht; übrigens läßt sich das Auripigment durch das chromsaure Bleioxyd, welches man in sehr verschiedenen Farbentönen darstellen kann, gänzlich als Malerfarbe entbehren.

Anwendung.

Fünffach-Schwefelarsen.

Wird eine Auflösung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich ein der Säure entsprechendes Schwefelarsen ab, welches auf 75,3 Th. Arsen 80 Th. Schwefel enthält, also AsS_5 ist ($AsO_5 + 5\,SH = AsS_5 + 5\,HO$) und Fünffach-Schwefelarsen genannt wird; schneller erhält man diese Verbindung durch Fällung der Arsensäure oder des arsensauren Kalis mit Schwefelammonium als ein blaßcitronengelbes Pulver. Das Fünffach-Schwefelarsen ist schwieriger schmelzbar, als die vorige Verbindung und ist nach dem Schmelzen etwas dunkler mit einem Stich ins

Röthliche, sublimirt ohne Zersetzung als eine rothgelbe, zähe fließende, nach dem Erkalten durchsichtige und blaßgelbe Masse, giebt beim Erhitzen mit Weingeist an diesem unter Dunklerwerden etwas Schwefel ab und löst sich mit Rücklassung von Schwefel in verdünntem Ammoniakwasser. Es löst sich leicht in reinen und kohlensauren Alkalien und in den Schwefelalkalimetallen, also auch in Schwefelammonium, weßhalb bei seiner Fällung kein Ueberschuß derselben verwendet werden darf. Wird dasselbe oder das Dreifach-Schwefelarsen zu wiederholten Malen mit Kalilauge erwärmt, so hinterbleibt endlich ein schwarzes, nach dem Trocknen braunes Pulver, welches sich zuweilen schon unter dem Siedpunkt des Wassers entzündet und auf 452 Th. Arsen 16 Th. Schwefel enthält, also As_6S ist und Sechstel-Schwefelarsen genannt wird; bei der Erhitzung im luftleeren Raum giebt es Arsen und ein Schwefelarsen (vielleicht As_2S), welches bei reflectirtem Licht schwarzbraun, bei durchfallendem gelbbraun ist.

Sechstel-Schwefel-arsen.

Erkennung des Arsens in dem Schwefelarsen;

Das Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsen werden bei gewöhnlich chemischen Untersuchungen auf Arsen und der zur Folge habenden Behandlung der Flüssigkeiten mit Schwefelwasserstoff häufig als Niederschläge erhalten. Das Auftreten eines gelben Niederschlages unter den angegebenen Umständen kann aber noch nicht als Beweis für die Gegenwart des Arsens in der zu untersuchenden Flüssigkeit angesehen werden, indem, wie (S. 366.) angegeben, auch Zinnoxyd und Cadmiumoxyd in den Lösungen durch Schwefelwasserstoff gelb gefällt werden und sich aus Eisenoxydlösungen, aber auch häufig aus Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, Schwefel oder eine diesem im Aeußeren ähnliche Substanz niederschlägt. Es muß vielmehr ein solcher Niederschlag weiter auf Arsen untersucht werden und dieses geschieht durch Substanzen, welche den Schwefel anziehen und das Arsen abstoßen; diese Eigenschaft besitzt ein Gemenge von Kalk und Kohle, welches nach dem Vermischen mit Schwefelarsen beim Erhitzen feuerbeständiges Schwefelcalcium, gasförmiges Kohlenoxyd und dampfförmiges, an kalten Stellen sich verdichtendes Arsen ($AsS_3 + 3\,CaO + 3$

durch Erhitzen mit Kalk und Kohle;

$C = 3\,CaS + 3\,CO + As$ oder $AsS_5 + 5\,CaO + 5\,C = 5\,CaS + 5\,CO + As$) giebt. Man bringt das Gemische am besten in eine reine, unten zu einer zugeschmolzenen Spitze ausgezogene Röhre, reinigt den oberen Theil derselben und erhitzt dann mit der Flamme einer Weingeistlampe, wo sich alsbald an dem kälteren Theil der Röhre der Arsenspiegel einstellen wird. Durch das hierbei auftretende Kohlenoxydgas wird aber häufig ein Theil des Gemenges in die Höhe getrieben, wodurch der Versuch mißlingt, indem man nicht mehr den Arsenspiegel wahrnehmen kann; bedeckt man das Gemenge vor dem Glühen mit etwas Kalk, so kann dieser Uebelstand, aber auch nur für den Fall beseitigt werden, wenn das Gemenge vollkommen frei von Feuchtigkeit ist. Am sichersten gelingt die Abscheidung des Arsens aber mit silberhaltiger Kohle; diese wird auf die Weise vorbereitet, daß man Kohlensplitter mit einer Auflösung von essigsaurem Silberoxyd kocht und fast bis zur Trockne verdunstet, dann aber, ohne sie abzuwaschen, vollkommen austrocknet und endlich in einer Glasröhre ausglüht. Man taucht das eine Ende eines so vorbereiteten Kohlensplitters in den pulverigen, auf Arsen zu untersuchenden Niederschlag und bringt jenen mit diesem Ende nach unten in eine enge, einerseits zugeschmolzene Glasröhre, worauf man fürerst durch die Flamme der Weingeistlampe das obere Ende des Splitters bis zum Glühen und dann gleichzeitig mit diesem den unteren Theil erhitzt; das Schwefelarsen giebt dabei seinen Schwefel vollständig an das in der Kohle enthaltene Silber ab und das Arsen tritt in einem reinen Metallspiegel auf.

durch Erhitzen mit silberhaltiger Kohle.

Das Arsen verbindet sich mit den Metallen und zwar mit vielen unmittelbar und unter Feuerentwicklung; die entstehenden Verbindungen sind zwar gewöhnlich metallglänzend und noch leichter schmelzbar, als die reinen Metalle, dagegen aber auch meist spröder, und schon geringe Mengen Arsen sind hinreichend, bei dem Verschmelzen mit Metallen diese zu verschlechtern; so wird das Blei durch Zusatz von 2% Arsen hart und spröde, aber auch zur Schrotfabrikation

Verhalten des Arsens gegen Metalle.

geeignet; $\frac{1}{8}$ zerstört in dem Eisen die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit und bei größeren Quantitäten auch die Eigenschaft, dem Magnet zu folgen; $\frac{1}{1000}$ ist schon hinreichend, das so weiche Gold spröde zu machen; Platin wird durch Arsen leicht schmelzbar und man benutzte früher dieses Verfahren, um durch einen Zusatz von Arsen das Platin leicht bearbeitbar zu machen und nachher jenes durch Erhitzen wieder zu entfernen, was die böse Folge hatte, daß auf diese Weise bereitete Gefäße beim Gebrauch im Feuer zerbersten und Risse bekommen. Kupfer wird durch einen hinreichenden Zusatz von Arsen vollkommen weiß und man benutzte früher ein solches Gemisch unter dem Namen Weißkupfer oder weißes Tombak zur Fabrikation von Leuchtern, Lichtputzen, Schnallen, Knöpfen, Pfeifenbeschlägen und anderen ähnlichen Gegenständen, die aber bald durch Oxydation des Arsens ihre silberweiße Farbe verlieren, anlaufen und blind werden, überhaupt aber wegen ihres Arsengehaltes verwerflich sind und jetzt durch Neusilberwaaren ersetzt werden.

Vergiftungen mit Arsenverbindungen.

Die Arsenverbindungen, namentlich die arsenige Säure und Arsensäure, so wie auch einige Schwefelungsstufen des Arsens sind die häufiger vorkommenden absichtslosen oder beabsichtigten Mittel zu Vergiftungen, da sie leider wegen ihrer Anwendung zu verschiedenen Zwecken nicht gänzlich aus den Händen leichtsinniger oder gewissenloser Menschen gebracht werden können. Vorzüglich ist es die arsenige Säure, welche zu Vergiftungen dient, indem sie wegen ihres äußeren Ansehens sehr leicht mit anderen Substanzen, wie mit Zucker, Mehl, gereinigtem Weinstein u. s. w. verwechselt oder nicht als solche erkannt wird und ihre wässerige Lösung ein so unverdächtiges Ansehen hat, wie reines Wasser. Ein früher besonders häufig vorkommender Vergiftungsfall ist der mit dem durch Kochen des Arsens mit Wasser erhaltenen Fliegenwasser, welches arsenige Säure gelöst enthält; in neuerer Zeit ist aber dieses Fliegenwasser durch polizeiliche Verbote fast gänzlich außer Gebrauch gekommen, so daß man die Vergiftungen, welche die Symptome einer durch

Arsen verursachten an sich tragen, fast immer nur zu denen durch arsenige Säure bewirkten zu rechnen hat. Die Symptome der Vergiftung nach kleineren Gaben von arseniger Säure sind mannichfaltige Störungen der Verdauung, wie Mangel an Eßlust, Magenschwäche, ein leichtes Brennen im Magen, Neigung zum Brechen und wirkliches Erbrechen, Darmschmerzen, Stuhlzwang, flüssiger Stuhlgang und der ängstlich aufgeregte Kranke klagt über Trockenheit im Munde, heftigen Durst, fliegende Hitze, besonders in der Stirngegend, und Mattigkeit; der Puls schlägt nicht zeitgemäß und es treten leichtere Zuckungen ein. Bei länger fortgesetztem Genuß solcher kleinen Gaben stellen sich die Symptome der chronischen Arsenvergiftung ein; die Haut wird erdfahl, trocken und schilfrig, das Gesicht bleich und aufgedunsen, die Augen blau beringelt und es stellen sich Ausfallen der Haare, hektisches Fieber mit kleinen unordentlichen Pulsen, Darniederliegen des Verdunstungsgeschäftes und aller plastischen Funktionen, Diarrhöe mit Verstopfung wechselnd, heftige Leibschmerzen und Stuhlzwang, Respirationsbeschwerden, Brustschmerzen, quälender Durst bei verstärkter Thätigkeit der Speichelorgane, vorschreitende Körperzehrung, übel aussehende und geschwürige Hautausschläge, Schmerzen in den Gelenken, bedeutende Apathie, Stumpfsinn und partielle Lähmungen, besonders der Unterextremitäten ein. Nach größeren Gaben stellen sich die Symptome der acuten Arsenvergiftung ein, nemlich äußerst bleiches, von Angst gefoltertes Gesicht, blaue Ringe um die Augen und blaue Lippen, Hinschwinden der Kräfte, unlöschbaren Durst, heftiges Würgen, Brennen im Munde, Schlunde und Magen, ungestümes anhaltendes Erbrechen schleimiger, gelblicher oder grünlicher, bisweilen mit Blutstreifen durchzogener oder auch ganz blutiger, mitunter noch mit ungelöster arseniger Säure (oder einer anderen Arsenverbindung) vermischter Stoffe, mit Blut vermischte, äußerst übelriechende und mit Zwang verbundene Darmausleerungen, auf das Heftigste gesteigerte, brennende, schneidende, reißende, zusammenschnürende, bei der äußeren Berührung sich vermehrende Schmerzen im Unterleibe, die bezeichnendsten Zufälle einer rasch brandig werdenden Ma-

Symptome der Vergiftung.

gendarmentzündung, meist reichliche Harnabscheidung, bisweilen jedoch auch heftiger Blasenzwang, Harnzwang, Harnverstopfung, Blutharnen, Anschwellung der Zeugungstheile, anhaltende krankhafte Stanzen, sehr kleine, äußerst frequente, zuckend zusammengezogene, unregelmäßige und aussetzende Pulse, äußere Kälte bei innerer verzehrender Hitze, unsägliches Angstgefühl auf den höchsten Punkt bis zur Verbrecherangst steigend, äußerste Verzagtheit, Schluchzen, äußerste Niederschlagung der Kräfte, Zerrüttung der Sinnesorgane, Irrereden, zerrüttete klanglose Stimme bis zur gänzlichen Sprachlosigkeit, Zuckungen, namentlich starkes Zittern und Krämpfe in den Gliedmaßen, häufige Ohnmachten und endlich, wenn keine Hülfe gewährt wurde oder die arsenige Säure bereits zu heftig auf den Organismus eingewirkt hatte, unter fortschreitender Erlahmung der sinnlichen und reagirenden Funktionen der Tod. In manchen Fällen, besonders dann, wenn die arsenige Säure in großen Gaben bei nüchternem Magen und in flüssiger Form genommen wurde, wird sie ungemein rasch absorbirt und ins Blut übergeführt, wo sie durch krankhafte Mischungsveränderung in demselben und durch lähmende Einwirkung auf das Nervensystem tödtet, ohne eine örtliche Verletzung der Magendarmorgane veranlaßt zu haben; hier stellen sich besonders als Symptome äußerste Schwäche, verbunden mit der äußersten Angst, Krampf in den Untergliedmaßen und andere Krampfzufälle, Kälte der Extremitäten, Erstarrung der sinnlichen Funktionen und Lähmungen ein und der Tod erfolgt schon in einigen Stunden. In noch anderen Fällen, wo entweder das Gift in nicht zu großer Menge genommen und durch Erbrechen wieder ausgeleert, oder auch bei vollem Magen genommen wurde, treten die Magendarm-entzündlichen Zufälle ebenfalls in den Hintergrund oder gehen, wenn sie vorhanden, sehr rasch in das zweite oder nervöse Stadium über, in welchem sich vorzugsweise die unvollkommene Lähmung der Gliedmaßen, der Schlagfluß, die epileptischen und Starr-Krämpfe und die Schlafsucht bemerklich machen. — Sobald sich nur irgend eine Vermuthung kund giebt, daß eine Person vergiftet sei, so hat man fürerst

Gegenmittel.

schleunigst den Arzt herbeizurufen, um durch die Diagnose die Vergiftung constatiren und die geeigneten Mittel verordnen zu lassen; ist nicht sogleich ein Arzt an der Stelle, so müssen vom Hausvater oder von einer anderen verständigen Person Mittel angewendet werden, welche mildernd wirken oder, wenn eine Vergiftung mit arseniger Säure durch andere Umstände erkannt worden ist, die wirklichen Gegengifte gegeben werden. Diese bestehen zuerst in einem rasch wirkenden Brechmittel z. B. aus größeren Dosen von Brechwurzel (Radix Ipecacuanhae) oder schwefelsaurem Zinkoxyd, welches man häufig in Haushaltungen unter dem Namen weißer Galitzenstein oder Kupferrauch vorräthig hat; ist die Entleerung des Mageninhaltes erfolgt, so giebt man eine Auflösung von Pottasche (oder in Ermangelung derselben einen concentrirten Holzaschenauszug) mit viel Milch vermischt oder auch bei Mangel eines Brechmittels mit lauwarmem Wasser verdünntes Eiweiß, Seifen-, Honig- oder Zuckerwasser oder auch reine Milch zu trinken und läßt Oelklystire setzen, wodurch die Gefahr schon zum großen Theil beseitigt wird. Ist man mit dem oben angeführten Brei von Eisenoxydhydrat versehen, so kann auch dieser und mit um so sichererm Erfolge dem Vergifteten in einer angemessenen Quantität gegeben werden, und ist sonst kein anderes Hülfsmittel zur Hand, so benutzt man den Schlamm aus den Wassereimern der Schmiede, worin sie das glühende Eisen löschen; jedoch kann man dabei weniger auf einen guten Erfolg rechnen. War die arsenige Säure an eine Basis gebunden, so zeigt sich der Eisenoxydhydratbrei wirkungslos und man muß dann eine sehr verdünnte Lösung von basisch essigsaurem Eisenoxyd, welches mit dem arsenigsauren Salze in Wechselwirkung tritt, geben. Ist endlich die arsenige Säure durch das Eisenoxyd gebunden und durch den Stuhlgang oder Erbrechen ausgeführt worden, so werden gegen die in Folge der Arsenvergiftung entstehende Magendarmentzündung antiphlogistische Mittel in Anwendung gebracht.

Sobald nur ein Anzeichen vorhanden ist, daß an einer

Gerichtlich-chemisches

Verfahren bei Arsenvergiftungen.

Person eine zufällige oder absichtliche Vergiftung mit Arsen (oder auch mit irgend einem anderen Gift) stattgefunden hat oder haben kann, so hat sich der herbeigerufene Arzt und wo möglich im Beisein einer Gerichtsperson oder eines Ortsvorstandes (der Physikus ist vermöge seiner Staatsstellung einer solchen Mithülfe nicht bedürftig) aller vorhandenen Speisen und Getränke, so wie auch des etwa durch Erbrechen oder Stuhlgang des Vergifteten Entleerten anzueignen und diese Dinge unter (gerichtliches oder ortsvorständliches, im Fall der Noth auch sein eigenes) Siegel zu legen und der betreffenden Behörde zu übergeben, damit von dieser die weitere gerichtlich-chemische Untersuchung eingeleitet werde. Bei bloßen Muthmaßungen einer stattgefundenen Vergiftung ist es der Arzt sich und der Familie der betreffenden Person schuldig, vorsichtig zu handeln, um nicht seinem und dem Ruf der Familie zu schaden oder ihn zu vernichten.

Einleitende chemische Untersuchung.

Es ist im Ganzen ungemein leicht, eine ziemlich annähernde Gewißheit von einer stattgefundenen Vergiftung durch arsenige Säure zu ermitteln, ohne nur im Geringsten den Argwohn zu veranlassen, daß eine solche Vermuthung gehegt werde. Der Arzt braucht dabei sich nur auf das Verhalten der arsenigen Säure gegen desoxydirend wirkende Substanzen und Schwefelwasserstoff zu basiren, um auf einem höchst mikrochemischen Wege zu einem Resultate zu gelangen, auf dem er dann weiter fußen kann. Er hat nur einen Streifen Papier mit der verdächtigen flüssig gemachten Substanz zu befeuchten, zu trocknen, anzuzünden und wieder so zu verlöschen, daß es fortglimmt; entwickelt sich hierbei ein knoblauchartiger Geruch, so ist er schon zu einem ziemlich bestimmten Resultat gelangt, denn dieser wird aus den Säuren und Salzen des Arsens entwickelt, indem diese durch Kohle des glimmenden Papiers fürerst desoxydirt werden, das Arsen sich aber sogleich wieder unter Entwicklung des charakteristischen knoblauchartigen Geruches zu arseniger Säure oxydirt. Es ist jedoch hierbei zu berücksichtigen, daß manche Sorten Briefpapier, um ihnen ein bläulich weißes Ansehen zu geben, Smalte enthalten, welche immer arsenhaltig ist, wo dann das Papier ebenfalls den

knoblauchartigen Geruch, welcher gewiß von Vielen beim Verglimmen von Papierstreifen, Fidibus und dergl. bereits wahrgenommen worden ist, entwickelt. Zur weiteren vorläufigen Erkennung des Arsens hat der Arzt die verdächtigen Flüssigkeiten mit Schwefelwasserstoff zu prüfen; dieses kann er ganz einfach auf die Weise ausführen, daß er wiederum einen Streifen weißes Papier in die Flüssigkeit taucht und dann denselben in einen mit Schwefelwasserstoffgas erfüllten Raum bringt; färbt sich hier die befeuchtete Stelle des Papieres gelb, was, wenn arsenige Säure vorhanden ist, selbst bei an und für sich dunkleren Flüssigkeiten, wie z. B. mit Chocolade oder Caffe der Fall ist, und verschwindet diese gelbe Färbung in einem Raum von Ammoniakgas und tritt sie bei Berührung mit dem Dampf einer flüchtigen Säure wieder hervor, so kann der Arzt eine Arsenvergiftung voraussetzen und hierauf basirend die geeigneten Mittel anwenden, aber auch die gerichtliche Anzeige machen. Es ist jedem Arzte nicht genug zu empfehlen, bei verdächtigen Fällen diese Vorprüfung zu unternehmen, indem er hierdurch der Retter des Lebens und der Erhalter der Gesundheit einer oder mehrerer Personen werden kann; die Hülfsmittel sind so geringfügig, daß er dieselben immer bei sich führen kann; drei kleine Gläser, das eine ein Gemisch von Schwefeleisen und saurem schwefelsaurem Kali und deßhalb Schwefelwasserstoff in dem leeren Raum enthaltend, das zweite mit dem Ammoniakgas ausstoßenden Gemisch von Salmiak und gebranntem Kalk gefüllt und das dritte, in welchem sich durch Einwirkung von saurem schwefelsaurem Kali auf essigsaures Kali Essigsäuredämpfe entwickeln, sind der ganze Bedarf zu diesen Untersuchungen; auch ein umsichtiger, für sein und das Wohl seiner Mitmenschen besorgter Mann wird gewiß diese Fingerzeige benutzen, um Unglücksfällen vorbeugen zu können.

Chemische Untersuchung.

Die gerichtlich-chemische Untersuchung der Speisen und Getränke, welche von Vergifteten genossen oder desjenigen, was durch Erbrechen oder Stuhlgang ausgeleert worden ist, so wie die Contenta des Magens, wenn der Vergiftete

gestorben ist, wird einem umsichtigen und geübten Chemiker oder Pharmaceuten übertragen, da hierzu außer der geistigen Intelligenz auch operative Geschicklichkeit erforderlich ist, welche sich nur selten der Arzt zu erwerben sucht oder Gelegenheit hat. Für diese hier eine specielle Anweisung zu geben, führt über den Zweck dieses Buches hinaus, weßhalb nur Allgemeineres angedeutet werden soll. Sind die Flüssigkeiten hell, wenig gefärbt und dünnflüssig, so läßt sich ein Gehalt von arseniger Säure, Arsensäure und deren Salze schon durch die S. 392 und 397. angeführten Reagentien nachweisen; zur Constatirung der erhaltenen, auf Arsen deutenden Resultate werden dann Reduktionsversuche unternommen, indem man sowohl eine mit der Lösung befeuchtete, als auch eine mit dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag bestrichene silberhaltige Kohle (s. S. 405.) in einer engen, unten zu einer Spitze zugeschmolzenen Glasröhre der Erhitzung auf die a. a. O. angegebene Weise ausgesetzt wird; dasselbe kann auch mit dem durch Kalkwasser erhaltenen Niederschlag, nachdem er in Salzsäure gelöst und mit der Lösung ein Theil des Kohlensplitters getränkt worden ist, unternommen werden. Ferner hat man einen Theil der Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung zu bringen, um die Verbrennungs- und Zersetzungserscheinungen zu beobachten. Hat sich in den drei ersten Versuchen ein metallglänzender Ring an dem kälteren Theil der Röhre bedeckt oder beim Glühen des die Röhre durchstreichenden Wasserstoffgases das Innere derselben mit einem metallglänzenden Ueberzug bedeckt, so hat man mit Gewißheit Arsen in der Flüssigkeit. Um das aus dem Arsenwasserstoff abgeschiedene Arsen nach seinen wichtigsten Eigenschaften darthun zu können, ist es gut, das Gas durch Erhitzen der Röhre an verschiedenen Stellen möglichst zu zersetzen, und dadurch möglichst viel Arsen rein darzustellen; die Röhre wird nach beendigtem Versuch in mehrere Stücke zerschnitten, um theils durch Erhitzen den eigenthümlichen Geruch des verbrennenden Arsens zu entwickeln, theils die beim Erhitzen sich bildende arsenige Säure in Wasser zu lösen und wieder mit den Reagentien zu prüfen, theils aber

auch durch Behandlung mit Salpetersäure in Arsensäure zu verwandeln. Bei den mit silberhaltiger Kohle erhaltenen Arsenspiegeln hat man wenigstens die Verbrennung des Arsens zu arseniger Säure und den dabei auftretenden knoblauchartigen Geruch zu constatiren. Findet sich in den hellen Flüssigkeiten ein weißer oder gefärbter Bodensatz vor, so ist dieser besonders auf arsenige Säure zu untersuchen, entweder daß man ihn nach dem Trocknen sogleich mit der silberhaltigen Kohle erhitzt und zu in Entwicklung begriffenem Wasserstoffgas giebt, oder daß man ihn mit wässeriger Salzsäure auskocht und die helle Lösung als solche oder mit einem Alkali neutralisirt und mit den Reagentien prüft. Sind die zu untersuchenden Substanzen dickflüssig oder breiig, wie Suppen, die meisten Speisen, das durch Brechen oder Stuhlgang Entleerte oder der Inhalt des Magens, so sucht man fürerst dahin, kleine Theilchen der arsenigen Säure aufzufinden, die dann auf die oben angegebene Weise behandelt werden. Aber selbst wenn dieses gelingt, muß man die angegebenen Substanzen auf einen Gehalt von gelöster oder gebundener arseniger Säure prüfen und das Arsen isoliren; die Vorbereitung hierzu kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden; man kocht entweder die Substanzen längere Zeit mit einer sehr schwachen Kalilauge, versetzt die durchgeseihete noch warme Flüssigkeit mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion, filtrirt nach dem Erkalten, sättigt das Filtrat beinahe mit kohlensaurem Kali und vermischt es dann mit einem Ueberschuß von Kalkwasser, wodurch bei Gegenwart von arseniger Säure arsenigsaurer Kalk gebildet und niedergeschlagen wird, der aber wegen der Gegenwart von Salpeter gelöst bleibt, wenn er nur wenig beträgt, weßhalb man auch zweckmäßiger die alkalische Abkochung mit Salzsäure ansäuert und dann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt, wobei sich Schwefelarsen abscheidet; oder man kocht die arsenhaltigen Substanzen mit wässeriger Salzsäure, wobei ein großer Theil der Nahrungsmittel, der entleerten Stoffe und des Mageninhaltes gerinnt und die arsenige Säure in einer Lösung befindlich ist, aus welcher sie sich leicht als Schwefelarsen abscheiden läßt (bei sehr geringen

Mengen von Arsen in einer großen Masse von Flüssigkeit geht das gebildete Schwefelarsen leicht mit jener durch das Filter, was man durch Zusatz von etwas Kochsalz verhindern kann.) Auch kann man die arsenhaltigen oder verdächtigen Substanzen mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure erhitzen oder auch in ihrem in Wasser vertheilten Zustand Chlor hindurch leiten; in beiden Fällen wird die organische Materie und das Arsen oder die arsenige Säure vollkommen oxydirt; die leicht filtrirbare Flüssigkeit wird nach dem Aufkochen und Erkalten fürerst mit Ammoniak gesättigt, dann mit überschüssigem Schwefelammonium vermischt und nach mehrstündiger gelinder Erwärmung nach und nach unter Umrühren durch Salzsäure zersetzt, wobei sich Schwefelarsen (oder auch nur Schwefel) niederschlägt. Das Schwefelarsen, wie es aus den angeführten organischen Substanzen auf die eine oder andere Weise abgeschieden wird, ist häufig noch mit einer besonderen organischen Materie verbunden, weßhalb seine Zersetzung mit der silberhaltigen Kohle keinen reinen Arsenspiegel giebt; man behandelt deßhalb zweckmäßig den erhaltenen Niederschlag mit einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Kali in der Glühhitze, wobei alles oxydirt und die gebildete Kohlensäure und Arsensäure vom Kali gebunden wird, die geschmolzene Masse wird dann in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, die Flüssigkeit mit Schwefelammonium digerirt und nach einigen Stunden durch Salzsäure zersetzt, der gebildete Niederschlag aber theilweise mit silberhaltiger Kohle zur Hervorbringung des Arsenspiegels geglüht, zum größeren Theil aber mit Soda (wasserfreiem kohlensaurem Natron) und Kohle vermengt in einer Retorte mit Vorlage geglüht, wobei reines Arsen sublimirt und weiter untersucht werden kann. Ein Hauptbedingniß bei derartigen Untersuchungen ist aber das, daß man sich zuvor von der Reinheit der chemischen Hülfsmittel vollkommen überzeugt hatte.

Antimon. In einem schon dem Dioskorides (als *στίμμι*) und Plinius (als stibium) bekannten und von den Orientalen seit den ältesten Zeiten zum Schminken der Haare gebrauchten Erze,

welches wegen seiner schwarzgrauen Farbe, seines Glanzes und seiner spießig-krystallinischen Beschaffenheit Grauspießglanzerz genannt wird, wurde von Basil. Valentinus, einem im 15ten Jahrhundert lebenden Chemiker und Klosterbruder, ein metallischer Körper entdeckt, welchen er selbst nach einem älteren lateinischen Namen Antimonium (Antimon) benannte, durch welches Wort spätere Forscher verleitet wurden, zu behaupten, daß Valentinus es wegen der an seinen Klosterbrüdern angestellten, aber ungünstig ausgefallenen therapeutischen Versuche aus dem Griechischen (von ἀντὶ μοναχῶν) abgeleitet habe. Außer dem ziemlich häufig, wenn auch nicht sehr verbreitet vorkommenden Grauspießglanzerz, worin es mit Schwefel verbunden ist, findet sich das Antimon noch in einigen anderen Erzen theils oxydirt, theils geschwefelt, theils mit Metallen verbunden.

Vorkommen.

Das Antimon, welches auch Spießglanz oder Spießglas heißt, wird nur aus dem Grauspießglanzerz gewonnen, welches zu diesem Zweck mit Eisen zersetzt wird, indem man 1 Th. Eisennägel oder Späne in einem Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, dann 2 Th. Spießglanzerz zusetzt und so lange glüht, bis die Masse ruhig fließt, worauf man sie in eine längliche Form ausgießt, worin sich das Antimon zu Boden setzt und nach dem Erkalten von der Schwefeleisenschlacke getrennt wird. Da aber das Spießglanzerz meist arsenhaltig ist, so enthält das abgeschiedene Antimon neben einer Quantität Eisen auch Arsen, wodurch es für viele Zwecke untauglich wird. Schmilzt man hingegen 10 Th. Spießglanzerz mit 6 Th. Hammerschlag, 5 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. Kohle oder 100 Th. Spießglanzerz, 42 Th. Eisenfeile, 10 Th. wasserfreies schwefelsaures (oder eben so viel kohlensaures) Natron und 2½ Th. Kohlenpulver in einem geräumigen Tiegel zusammen und gießt die dünnfließende Masse in eine längliche Form, so erhält man das Antimon weit reiner. Um es jedoch vollständig vom Arsen zu befreien, muß man 16 Th. des auf letztere Weise gewonnenen Antimons mit 1 Th. Schwefelantimon zusammenschmelzen und während des feurigen Flusses mit 2 Th. trocknem koh-

Gewinnung.

Reinigung.

lensaurem Natron vermischen und nochmals 1 Stunde lang zusammenschmelzen, das nach dem Erkalten erhaltene Antimon aber wieder pulvern und mit $1\frac{1}{2}$ Th. kohlensaurem Natron schmelzen, welche Operation nochmals mit 1 Th. kohlensaurem Natron wiederholt wird. Ist das Antimon bleihaltig, so muß man das Schwefelantimon füererst mit $4\frac{0}{0}$ Eisen zusammenschmelzen, wobei nur wenig Antimon, wohl aber Blei und andere leicht desoxydirbare Metalle reducirt werden und man ein reineres Schwefelantimon erhält, welches nun nach vorher angegebener Weise in reines Antimon verwandelt wird. Will man sich von der Reinheit des Antimons überzeugen, so behandelt man dasselbe bei gelinder Wärme mit mäßig starker Salpetersäure, verdünnt nach erfolgter Oxydation des Antimons die Flüssigkeit mit Wasser und prüft das von dem Antimonoxyd abgeschiedene Filtrat mit geeigneten Reagentien; wird eine Probe durch Blutlaugensalz blau gefällt, so ist Eisen vorhanden, bei einem braunen Niederschlag aber Kupfer; giebt eine zweite mit kohlensaurem Natron vorsichtig neutralisirte Probe mit schwefelsaurem Natron einen weißen Niederschlag, so zeigt dieses Blei an; wird die von dem schwefelsauren Bleioxyd getrennte Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd gelb oder braun gefällt, so deutet dieses auf Arsen, was dann noch durch den eigenthümlichen Geruch beim Erhitzen des Antimons vor dem Löthrohr auf der Kohle, noch sicherer aber dadurch erkannt wird, daß man das verdächtige Antimon mit Schwefel zusammenschmilzt und die gebildete, fein pulverisirte Verbindung zu wiederholten Malen mit Salzsäure und dann mit Wasser auskocht, wobei geschwefeltes Arsen, Blei und Kupfer ungelöst bleiben und ersteres sich dadurch kund giebt, daß es auf die (S. 405.) angegebene Weise mit silberhaltiger Kohle erhitzt den bekannten Arsenspiegel giebt.

Prüfung.

Eigenschaften.

Das reine Antimon ist silberweiß, das eisenhaltige zinnweiß, stark glänzend und von 6,7 bis 6,8 spec. Gewicht; bei langsam stattgefundener Abkühlung hat es eine strahlig kleinblättrige, bei rascher Abkühlung aber eine großblättrige Textur; auch ist es in Rhomboëdern krystallisirbar; es ist

spröde, leicht pulverisirbar, schmilzt bei 425° und verflüchtigt sich in einem Strome von Wasserstoffgas bei starker Weißglühhitze.

Das Antimon zeigt sich an trockner Luft unveränderlich, überzieht sich aber an feuchter Luft mit einem schwarzgrauen Pulver, welches auf 387,7 Th. Antimon 32 Th. Sauerstoff enthalten soll und demnach Sb_3O_4 wäre. Dieses Antimonsuboxyd nimmt unter dem Polirstahl keinen Glanz an und giebt beim Kochen mit Salzsäure Antimonchlorür, Wasser und reines Antimon. Wird das Antimon hingegen an der Luft, z. B. in einem schief stehenden Tiegel stark erhitzt, so verbrennt es mit röthlichweißem Lichte zu Antimonoxyd, welches auf 129,2 Th. Antimon 24 Th. Sauerstoff enthält und demnach SbO_3 ist; erhitzt man eine kleine Quantität Antimon vor dem Löthrohr auf der Kohle bis zur beginnenden Verbrennung und läßt dann die schmelzende Masse auf einen Bogen Papier, welcher durch Aufschlagen der äußersten Ränder in einen flachen Kasten verwandelt ist, oder in einen horizontal stehenden Holzkasten fallen, so zerspringt sie in viele kleine Kugeln, welche fortbrennen, nach den Rändern laufen und von diesen wieder abgestoßen werden, dabei die durchlaufende Stelle oberflächlich verkohlen und den Weg mit einer schwachen Decke von Antimonoxyd bezeichnen, wodurch Linien entstehen, die in demselben Winkel von dem Rand ablaufen, als sie auf denselben gestoßen sind. Obgleich sich die Bildung des Antimonoxydes bei der Verbrennung des Antimons als ein schönes Experiment darstellt, so ist die Darstellung desselben auf diesem Wege wegen des unvermeidlichen Verlustes unpraktisch; es läßt sich am leichtesten und vortheilhaftesten auf die Weise darstellen, daß man reines oder geschwefeltes Antimon (bei letzterem findet eine starke Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas statt, weßhalb man die Operation, wenn jenes nicht auf irgend eine Weise benutzt werden kann, im Freien vornehmen muß) in erhitzter concentrirter Salzsäure auflöst, wobei Dreifach-Chlorantimon entsteht, welches in einem Ueberschuß der Salzsäure gelöst bleibt; die Lösung vermischt man dann mit einer großen

Verhalten gegen Sauerstoff.

Antimonsuboxyd.

Antimonoxyd.

Darstellung.

Menge Wasser, wobei sich unter theilweiser Zersetzung desselben Antimonoxyd und Salzsäure ($SbCl_3 + 3 HO = SbO_3 + 3 ClH$) bilden; ersteres scheidet sich mit einem geringen Rückhalt von Chlorantimon ab, weßhalb man es noch mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kocht, wodurch auch dieses zersetzt und reines Antimonoxyd erhalten wird.

Eigenschaften. Das durch Verbrennung erhaltene Antimonoxyd krystallisirt unter günstigen Umständen in weißen, diamantglänzenden Säulen, in welcher Form es auch natürlich als **Weißspießglanzerz** vorkommt; das auf nassem Wege erhaltene stellt ein weißes Pulver dar, welches beim Erhitzen schmilzt, dabei gelb wird und nach dem Erkalten eine perlmutterglänzende, grauweiße, strahlig-krystallinische Masse bildet; es verflüchtigt sich in hoher Temperatur in weißen geruchlosen Dämpfen, die sich an kalten Gegenständen zu feinen Nadeln verdichten.

Chemisches Verhalten. Es wird beim Glühen mit Kohle desoxydirt, löst sich leicht in Salzsäure, wobei es unter Wasserbildung in Antimonchlorür verwandelt wird, und giebt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, die entsprechende Schwefelverbindung als ein orangefarbenes Pulver;

Antimonoxydsalze. es bildet mit den Säuren die **Antimonoxydsalze**, welche sich meist nur auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft darstellen lassen und fast alle durch Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze zersetzt werden, welche letztere aber in Salzsäure löslich sind. Die gelösten möglichst neutralen Salze werden durch Blutlaugensalz weiß und durch Schwefelwasserstoff orangefarben gefällt und lassen bei Berührung mit Eisen, Zink und Cadmium das Antimon regulinisch fallen. Beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle geben sie metallische Körner, welche bei weiterer Erhitzung unter Entwicklung eines weißen dicken Rauches wieder zu Antimonoxyd verbrennen. Das Antimonoxyd und seine Salze haben nur pharmaceutisches Interesse und geben

Brechweinstein. mehrere sehr wichtige Heilmittel, wie namentlich den **Brechweinstein**, welcher ein Doppelsalz, d. h. eine Verbindung von weinsteinsaurem Antimonoxyd mit weinsteinsaurem Kali ist; er wird durch Lösen des Antimonoxydes oder eines antimonoxydhaltigen Präparates in Weinsteinlösung und Verdunsten in deutlichen Krystallen erhalten.

Wird Antimon mit Salpetersäure in Berührung gebracht und längere Zeit damit erhitzt, so wird es unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas, welches an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in die in rothen Dämpfen sich darstellende salpetrige Säure übergeht, in ein weißes Pulver verwandelt, welches auf 129,2 Th. Antimon 40 Th. Sauerstoff enthält, also SbO_5 ist, und wegen seiner sauren Natur Antimonsäure genannt wird. Man erhält dieselbe am vortheilhaftesten auf die Weise, daß man 1 Th. Schwefelantimon, mit 6 Th. Salpeter vermengt, nach und nach in einen glühenden Tiegel einträgt, nach dem Verpuffen etwas stärker erhitzt, die erkaltete Masse mit Wasser auskocht und die Lösung mit Salpetersäure schwach übersättigt, wobei sich Antimonsäurehydrat ausscheidet; es werden hierbei durch den Sauerstoff der Salpetersäure sowohl das Antimon, wie der Schwefel, vollkommen oxydirt und zur Verbindung mit Kali bestimmt, d. h. in antimonsaures und schwefelsaures Kali verwandelt, welche beide in kochendem Wasser löslich sind, während aber nur ersteres durch die Salpetersäure zersetzt und Antimonsäure in Verbindung mit Wasser abgeschieden wird. Das Antimonsäurehydrat entläßt bei einer nicht bis zum Glühen gesteigerten Erhitzung sein Wasser und verwandelt sich in wasserfreie Antimonsäure, welche ein stroh- oder blaß citronengelbes, beim Erhitzen vorübergehend dunkler werdendes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver ist, das sich nicht in Wasser löst und nicht auf Lakmus wirkt; das Hydrat ist glänzend weiß, reagirt schwach sauer und ist etwas in Wasser, leicht in Salzsäure, nicht in Salpetersäure löslich. Die Antimonsäure zersetzt auf trocknem Wege die kohlensauren Alkalien, damit antimonsaure Salze bildend, welche bei Ueberschuß an Säure gar nicht, im neutralen Zustand aber nur zum Theil löslich sind; die Salze der Erden und Metalloxyde haben die Eigenschaft, welche sich auch bei manchen Verbindungen anderer Stoffe zeigt, bei einer gewissen Temperaturerhöhung zu erglimmen und dabei, ohne etwas verloren oder aufgenommen zu haben, unveränderlich gegen Säuren zu werden. Die Lösungen des Antimonsäurehydrates und der antimonsauren Salze in Salzsäure werden durch Schwefelammonium (oder Schwe-

Antimonsäure.

Darstellung.

Eigenschaften.

Antimonsaure Salze.

wasserstoff) hell orangefarben gefällt; der Niederschlag ist in einem Ueberschuß von Schwefelammonium löslich. Die antimonsauren Salze sind fast nur von therapeutischem Interesse; bloß das antimonsaure Bleioxyd wird wegen seiner schön gelben Farbe in der Oelmalerei als Neapelgelb benutzt und am schönsten auf die Weise dargestellt, daß man 36 Th. Brechweinstein mit 66 Th. salpetersaurem Bleioxyd innigst vermengt und das fein pulverige Gemische bis zum Glühen erhitzt, wobei der Sauerstoff der Salpetersäure zum Theil die brennbaren Bestandtheile der Weinsteinsäure in flüchtige Produkte, zum Theil das Antimonoxyd in Antimonsäure verwandelt, welche sich mit dem Bleioxyd verbindet; da sich jedoch hierbei die gegenseitige Reaktion bis zur theilweisen Desoxydation des Bleis und Antimons steigert, so ist es zweckmäßig, das Gemenge mit seinem gleichen bis zum anderthalbfachen Gewicht Kochsalz zu vermischen, wodurch jenem Uebelstand vorgebeugt wird. — Das in Wasser lösliche antimonsaure Kali ist bis jetzt das einzige positive Reagens auf Natron, indem es aus dessen concentrirten Lösungen antimonsaures Natron in spießigen Krystallen abscheidet.

Neapelgelb.

Antimonige Säure.

Als eine besondere saure Oxydationsstufe des Antimons betrachtete man früherhin die Verbindung, welche sich entweder bei der Erhitzung des Antimonoxydes an der Luft oder durch theilweise Sauerstoffentziehung beim Erhitzen der Antimonsäure bildet und die gewöhnlich auf die Weise dargestellt wird, daß man Schwefelantimon mit der unzureichenden Menge, z. B. 2 Th. Schwefelantimon mit 5 Th. Salpeter verpufft, die weiß aussehende, früher als schweißtreibendes Antimon in den Apotheken gebräuchliche, aus Antimonoxyd, Kali, Schwefelsäure und Antimonsäure bestehende Masse mit Wasser auslaugt und den Rückstand mit Schwefelsäure digerirt, wobei eine Verbindung zurückbleibt, die auf 129,2 Th. Antimon 32 Th. Sauerstoff enthält, also SbO_4 ist, und früher antimonige Säure genannt wurde; diese Verbindung findet sich auch natürlich als Spießglanzocker, ist schneeweiß, wird beim Erhitzen gelb, ist unschmelzbar, feuerbeständig, nicht in Wasser und Sauerstoffsäure, nur

in Salzsäure löslich und giebt beim Kochen mit Weinstein und Wasser und Verdunsten der Lösung erst weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) in Krystallen, dann aber eine gummiähnliche Verbindung von Antimonsäure, Weinsteinsäure und Kali; sie ist demnach selbst eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonsäure ($2\,SbO_4 = SbO_3, SbO_5$), weßhalb obige Bezeichnung falsch ist; man benutzt sowohl das mit Kali verbundene, als auch und besonders das kalifreie antimonsaure Antimonoxyd zum Gelbfärben bei der Glasmalerei.

Verhalten des Antimons gegen Wasserstoff.

Das Antimon kann sich mit Wasserstoff verbinden, aber nicht unmittelbar, sondern nur dann, wenn ein Antimonmetall z. B. Antimonzink mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, oder wenn eine Sauerstoffverbindung des Antimons mit im Entwicklungsproceß befindlichen Wasserstoffgas in Berührung gesetzt wird, wobei Antimonwasserstoff als eine gasförmige Verbindung entsteht, welche auf 129,2 Th. Antimon 3 Th. Wasserstoff enthält und demnach SbH_3 ist; die Entstehung und Zusammensetzung dieses Gases ist also ganz analog der des Arsenwasserstoffes und theilt mit diesem ganz ähnliche Zersetzungserscheinungen, unterscheidet sich aber von ihm durch die völlige Geruchlosigkeit. Entwickelt man aus einer zweihalsigen Flasche aus reinem Zink und reiner Salzsäure Wasserstoffgas, so verbrennt dieses beim Annähern eines brennenden Körpers an die Mündung der in der einen Oeffnung eingesetzten Gasleitungsröhre mit der bekannten, wenig leuchtenden Flamme; läßt man aber dabei durch den in die andere Oeffnung eingesetzten Röhrentrichter etwas eines Antimonoxyd- oder eines antimonsauren Salzes zu der auf das Zink wirkenden Salzsäure treten, so wird die Flamme fast augenblicklich blaß blaugrün und entwickelt einen weißen dicken Rauch von Antimonoxyd; hält man in die Mitte der Flamme eine Porcellanplatte, so zeigt sich auf der berührten Stelle im Inneren eine metallisch-glänzende Scheibe und um diese ein aus höchst feinen Nadeln bestehender weißer Saum, indem sich hier, wie beim Arsenwasserstoff, die Verbrennung hauptsächlich nur auf

Antimonwasserstoff.

den Wasserstoff wirft. Erhitzt man die Röhre, durch welche das trockne Antimonwasserstoff streicht, mit der Flamme der Weingeistlampe, so scheidet sich das Antimon als metallglänzender Ueberzug an der inneren Wand der Röhre ab. Dieses Verhalten ist so ähnlich dem des Arsenwasserstoffgases, daß es leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann, weßhalb man besonders bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen ein weiteres Verfahren zu befolgen hat, um die feste Ueberzeugung zu erhalten, ob man nur mit Arsen oder mit Antimon oder mit einem Gemenge beider zu thun hat; besonders kann letzteres dann der Fall sein, wenn bei muthmaßlichen Vergiftungen ein Brechmittel aus Brechweinstein gegeben und das Erbrochene der Untersuchung in dem Marsh'schen Apparat unterworfen wurde. Man hat dann besonders dahin zu wirken, daß man durch Erhitzung der Röhre, durch welche das arsen- oder antimonhaltige Wasserstoffgas strömt, eine mögliche Menge des metallischen Anfluges abscheidet; ist dieses gelungen, so setzt man die Röhre an ein Gefäß, aus welchem sich trocknes Schwefelwasserstoffgas langsam entwickelt und erhitzt den Metallspiegel vorsichtig gegen den Gasstrom zu, wobei das Arsen und Antimon geschwefelt werden; hierauf setzt man die Röhre an einen anderen Apparat, in welchem sich trocknes salzsaures Gas entwickelt, verbindet das äußere Ende der Röhre mit einer Wasser enthaltenden Glaskugel und erwärmt sehr schwach den geschwefelten Inhalt der Röhre, wobei sich das etwa vorhandene Antimon in sehr flüchtiges Antimonchlorür verwandelt und in der angelegten Kugel im Wasser, unter Zersetzung in Antimonoxyd und Salzsäure, verdichtet, das Schwefelarsen aber nicht verändert wird; sind beide, Antimon und Arsen, vorhanden, so entweicht nur das Antimon als Antimonchlorür, während das zurück bleibende Schwefelarsen in Ammoniakwasser gelöst, verdunstet und dann durch das Verhalten gegen silberhaltige Kohle in der Hitze weiter geprüft werden kann.

Unterschied vom Arsenwasserstoff.

Unter den Verbindungen des Antimons mit den Salzzeugern (solche mit Stickstoff oder Kohlenstoff sind unbekannt)

Verhalten des Antimons gegen Chlor.

haben nur die mit dem Chlor einiges Interesse. Das Antimon verbindet sich ungemein leicht und unmittelbar mit dem Chlor; läßt man z. B. in ein Gefäß, in welchem sich trocknes Chlorgas befindet, Antimonpulver fallen, so entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt während des Fallens mit röthlich-weißem Licht und unter Funkensprühen. Ist das Chlorgas in hinreichender Menge vorhanden, so erhält man hierbei eine farblose oder gelbliche, sehr schwere und flüchtige, sehr widrig riechende, ätzende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche auf 129,2 Th. Antimon 167,3 Th. Chlor enthält, also Fünffach-Chlorantimon ($= SbCl_5$) ist und auch Antimonchlorid genannt wird; bei nicht hinreichendem Chlor entsteht aber eine farblose krystallinische Masse, welche auf 129,2 Th. Antimon nur 106,4 Th. Chlor enthält, also Dreifach-Chlorantimon ($= SbCl_3$) ist und Antimonchlorür genannt wird. Dieses letztere erhält man rein durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man 1 Misch.-Gew. oder 177,2 Th. Dreifach-Schwefelantimon mit 3 Misch.-Gew. oder 429,4 Th. Quecksilberchlorid innigst vermischt in einer Retorte mit trockner Vorlage der Erhitzung unterwirft, wobei sich deren Bestandtheile austauschen und Antimonchlorür überdestillirt, Schwefelquecksilber aber zurück bleibt ($SbS_3 + 3\ HgCl = SbCl_3 + 3\ HgS$) und auf Zinnober zu benutzen ist. Das Antimonchlorür findet sich in der Vorlage als eine krystallinische, butterartige (deßhalb früher Antimonbutter benannt), beim Erwärmen ölig-dickflüssige, gelbliche Masse, welche sehr flüchtig und ätzend ist, an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit stark raucht und nach und nach milchig und trübe wird; durch Wasser zerfällt es in etwas Chlorür enthaltendes Antimonoxyd, welches früher unter dem Namen Algarothpulver bekannt war, und in Wasser; in Salzsäure ist es ohne Zersetzung löslich; eine solche Lösung erhält man auch durch Erhitzen des Schwefelantimons in hinreichender concentrirter Salzsäure als eine etwas dickliche Flüssigkeit, welche häufig noch als Aetzmittel und auch zum Bruniren des Eisens benutzt wird, indem man dieses mit dieser Flüssigkeit bestreicht und nach kurzer Zeit den ent-

Antimonchlorid.

Antimonchlorür.

Darstellung.

Eigenschaften.

Anwendung.

standenen Rost mit Holz abreibt; auch wird sie zum Reinigen und Dunklerfärben des gelben Glanzleders benutzt.

Verhalten des Antimons gegen Schwefel.

Antimonsulphür.

Zweierlei Zustände desselben.

Vorkommen.

Reinigung.

Chemisches Verhalten.

Das Antimon verbindet sich mit dem Schwefel unmittelbar beim Zusammenschmelzen beider Stoffe oder auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft, indem man Antimonoxyd in einer Säure gelöst mit Schwefelwasserstoff zusammenbringt ($SbO_3 + 3\,SH = SbS_3 + 3\,HO$); in beiden Fällen ist das Produkt dieselbe chemische Verbindung, indem sie immer auf 129,2 Th. Antimon 48 Th. Schwefel enthält und deßhalb Dreifach-Schwefelantimon (SbS_3) oder Antimonsulphür ist; äußerlich unterscheiden sich aber die Produkte bedeutend, indem das durch Zusammenschmelzen erhaltene eine schwarzgraue faserig-krystallinische und ein schwarzgraues Pulver gebende Masse, das durch Fällung erhaltene aber ein amorphes, orangefarbenes Pulver ist; die beiden Zustände des Schwefelantimons lassen sich aber in einander überführen, so daß z. B. die schwarzgraue Modification durch Lösen ihres Pulvers in einer siedenden Lösung von Schwefelnatrium beim Erkalten als ein, jedoch mehr dunkel orangefarbener Niederschlag, die orangefarbene Modification beim Schmelzen und Erkalten als eine schwarzgraue, strahlig-krystallinische Masse erhalten wird. Das schwarzgraue Antimonsulphür, im gemeinen Leben auch nur Schwefelantimon benannt, ist dasjenige Erz, welches oben (s. S. 415.) als Grauspießglanzerz angeführt worden; von der begleitenden Gang- oder Bergart wird es im Großen durch Absaigern, d. h. dadurch getrennt, daß man die Erzstücke in einen am Boden durchlöcherten geräumigen Topf giebt, welcher mit dem Boden in einen kleineren undurchlöcherten, in der Erde eingegrabenen Topf eingesetzt ist, und jenen mit einem gut schließenden Deckel bedeckt durch umgelegtes Feuer erhitzt, wobei das Schwefelantimon schmilzt, in den unteren Topf abfließt und hier erstarrt; es kommt dann in kleinen Kuchen von einigen Zollen Stärke in den Handel. Das Schwefelantimon oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft und hinterläßt unter Abscheidung von schwefeliger Säure antimonsaures Antimonoxyd, bei größeren

Quantitäten aber auch etwas unzersetztes Schwefelantimon, welches bei stärkerer Erhitzung nochmals auf das antimonsaure Antimonoxyd wirkt und ihm unter Bildung von schwefeliger Säure so viel Sauerstoff entzieht, daß reines Antimonoxyd entsteht, welches mit dem unzersetzten Schwefelantimon zusammenschmilzt und nach dem Erkalten eine braungelbe, durchsichtige, glasartige Masse darstellt, die früher als Spießglanzglas bekannt war und als Arzneimittel angewendet wurde, jetzt aber nur zur Darstellung anderer Antimonialpräparate und zur Bereitung künstlicher Edelsteine (künstlicher Topas oder Granat) benutzt wird. In erhitzter Salzsäure löst sich das Schwefelantimon unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas; eben so, aber ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas oder Kohlensäure wird es von kohlensaurem Kali und Wasser in der Siedhitze gelöst, wobei es aber eine theilweise Zersetzung erleidet, indem Antimon oxydirt und Kali desoxydirt wird und letzteres dann Schwefel aufnimmt, welche Verbindung das unzersetzte Schwefelantimon löst, das aber beim Erkalten sich wieder und in Form von einem braunrothen Pulver abscheidet, welches unter dem Namen Mineralkermes häufig therapeutisch angewendet und zu diesem Zweck nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt wird. Kocht man das Schwefelantimon mit reiner Kalilauge, so löst es sich ebenfalls unter theilweiser Zersetzung, aber die Lösung trübt sich nicht so rasch wie die vorige, welche wegen ihres Gehaltes an anderthalb-kohlensaurem Kali so rasch gefällt wird, und behält eine Quantität Schwefelantimon zu einer gelbbraunen Flüssigkeit gelöst, welche zwar von Kupfer und Silber, aber nicht von Eisen oder Gold zersetzt wird und deßhalb zum Beschreiben jener Metalle mit schwarzen, sehr fest haftenden Schriftzügen benutzt werden kann. Wird das Schwefelantimon mit Kalihydrat geschmolzen, so findet je nach der Menge desselben ein doppelter Erfolg statt, indem nemlich bei Ueberschuß von Schwefelantimon (z. B. auf 35 Th. von diesem 6 Th. Kalihydrat) eine Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelkalium die oberste Schicht, eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd als eine schwarze,

auf dem Bruche glänzend muschelige, zerrieben braunrothe Masse (früher als Antimonrubin officinell) die unterste Schicht bildet, bei Ueberschuß von Kalihydrat aber (z. B. auf 40 Th. Schwefelantimon 36 Th. Kalihydrat) einerseits Schwefelantimon-Schwefelkalium entsteht, anderseits aber ein Theil des unzersetzten Kalis mit dem gebildeten Antimonoxyd zu Antimonoxydkali zusammentritt. Gegen Salpeter verhält sich der Schwefelantimon in der Hitze je nach der Menge desselben ebenfalls verschieden, denn während 1 Th. Schwefelantimon mit 6 Th. Salpeter verpufft nur antimonsaures und schwefelsaures Kali giebt, so entsteht bei gleichen Theilen nur Antimonoxyd, welches mit unzersetztem Schwefelantimon zu einer safranfarbigen Verbindung zusammentritt, die früher als Metallsafran bekannt war; eine Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon ($2 SbO_3 + SbS_3$) findet sich auch natürlich als Rothspießglanzerz. Manche Verbindungen des Schwefelantimon mit Schwefelmetallen lassen sich auf dem Wege der Kunst krystallisirt erhalten, wie z. B. das Schwefelantimon-Schwefelnatrium, welches man durch Glühen von 2 Th. Schwefelantimon, 4 Th. wasserleerem Glaubersalz und 1 Th. Kohle, Behandeln der Masse mit kochendem Wasser und Verdunsten darstellt. Dieses Schwefelsalz läßt beim Vermischen mit einer Sauerstoffsäure unter Oxydation des Kaliums und unter Schwefelwasserstoffentwicklung Antimonsulphür in der orangenrothen Modification fallen; kocht man aber die Flüssigkeit, wie man sie aus 2 Th. Schwefelantimon, 4 Th. Glaubersalz und 1 Th. Kohle erhält, noch mit ½ Th. Schwefel, so wird auch dieser endlich gelöst, jedoch dann aus der Flüssigkeit durch eine Sauerstoffsäure nicht Antimonsulphür und Schwefel, sondern Antimonsulphid gefällt, welches auf 129,2 Th. Antimon 80 Th. Schwefel enthält, demnach Fünffach-Schwefelantimon (SbS_5) ist und wegen seiner helleren goldähnlichen Farbe Goldschwefel genannt wird. Dieses Sulphid entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser vertheiltes Antimonsäurehydrat ($SbO_5 + 5 SH = SbS_5 + HO$) und wird am leichtesten auf die Weise erhalten, daß man 5 Th. Schwefelantimon mit

Antimonsulphid.

2 Th. Schwefel und 4 Th. kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, die ausgegossene Masse pulvert und mit heißem Wasser auszieht und das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die beiden Verbindungen des Schwefels mit Antimon lösen sich in Schwefelammonium, wodurch sie sich, mit Ausnahme der Schwefelarsene, von anderen Schwefelverbindungen, die von gelber Farbe sind, leicht unterscheiden lassen; das Sulphid löst sich auch in Salzsäure, aber mit Abscheidung von so viel Schwefel, als es mehr als das Sulphür enthält.

Anwendung.

Das schwarze Schwefelantimon wird hauptsächlich zur Darstellung des Antimons, aber auch zu der vieler anderer Präparate verwendet; in der Feuerwerkerei dient es zu weißen Lichtern, Raketen u. s. w., sonst auch zur Vermischung des Graphits für die Bleistifte, als färbender Bestandtheil für die Friktionshölzchen u. s. w. Der Goldschwefel und der Kermes werden vorzugsweise als innerliche kräftige Medikamente benutzt; man hat auch vorgeschlagen, den ersteren bei der Kattundruckerei auf Zeuge zu befestigen, wozu er sich aber nicht eignet, indem er durch das Licht an Farbe verliert und fortwährend den Geruch des Schwefelwasserstoffes entwickelt.

Verhalten des Antimons gegen Metalle.

Das Antimon verbindet sich mit den meisten Metallen und mit vielen derselben in bestimmten Verhältnissen; derartige Verbindungen finden sich auch im Mineralreich in ziemlicher Menge. Mit Eisen scheint es sich in allen Verhältnissen verbinden zu können, jedoch ist $1\frac{0}{0}$ schon hinreichend, dieses viel härter und spröder, dagegen auch leichtflüssiger zu machen; mit Wismuth und Blei giebt es spröde Verbindungen, doch soll die aus 1 Th. Antimon und 2 Th. Blei dicht und streckbar sein und in England zur Verfertigung von Flötenklappen benutzt werden. Die Blei- und Wismuthverbindung macht die Grundlage des Materials für Buchdruckerlettern aus, welches auf 2 Th. Antimon 1 Th. Wismuth und 10 Th. Blei enthält; je nachdem aber kleinere oder größere Lettern gegossen werden sollen, wird die

Menge des Antimons vermehrt oder vermindert. Mit der 11fachen Menge Zinn giebt das Antimon eine fast silberweiße Verbindung, welche zu Leuchtern, Knöpfen u. s. w. verarbeitet wird. Mit gleichen Theilen Kupfer bildet es eine sehr spröde, blaß violette Verbindung von blättrigem Gefüge, die mit der Wismuth- und Zinnverbindung die Grundlage des plate pewter ausmacht, welches durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Antimon mit 2 Th. Wismuth, 2 Th. Kupfer und 100 Th. Zinn erhalten und zur Anfertigung von Schüsseln, Bechern u. s. w. gebraucht wird, was aber nicht empfehlungswerth ist, da sich hierbei das Antimon oxydiren kann und dann die daraus gemessenen Speisen oder Getränke Brechen erregen; auch sind sie jetzt durch Argentangeräthschaften verdrängt worden. Silber wird durch Antimon ebenfalls sehr spröde und $\frac{1}{1900}$ ist schon hinreichend, Gold unverarbeitbar zu machen; aus der Silber-, Gold- und Platinverbindung läßt es sich durch Erhitzen an der Luft wieder entfernen, indem es sich oxydirt. Aus reinem Antimon macht man auch die sog. Brechbecher, in welchen säuerlicher Wein nach einigem Stehen durch Aufnahme von Antimonoxyd brechenerregend wirkt.

Neunzehnte Vorlesung.

Ueber die Glaszeuger.

Als Glaszeuger oder Glasbilder wird eine noch unvollständige Gruppe nicht metallischer Stoffe bezeichnet, welche sich dadurch unter einander analog verhalten, daß sie stets und nur in einem Verhältniß mit Sauerstoff verbunden vorkommen, diese Oxyde saurer Natur sind und bei der trocknen Erhitzung alle übrigen Salze zersetzen und mit deren basischen Oxyden neue Verbindungen bilden, die fast durchgehends den Charakter glasiger Massen darstellen, wovon ihre Bezeichnung abgeleitet ist. Die den Oxyden der beiden Glieder dieser Gruppe entsprechenden Fluorverbindungen sind von gasförmiger Beschaffenheit und in Beziehung zu den Fluormetallen von saurer Natur. Wir kennen bis jetzt als

Glieder dieser Gruppe nur das Bor und den Kiesel*), die in ihrer Sauerstoffverbindung von mannichfaltigem Interesse sind.

Bor. Vorkommen.

Aus mehreren Lagunen der heißen Quellen und Seen Toskana's und der Insel Vulkano scheidet sich theils durch Verdunsten in der Sonnenwärme, theils durch künstliches Verdampfen eine saure Substanz als eine krystallinische Masse ab, welche Sassolin genannt wird und beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser in schuppigen Krystallen anschießt. Erhitzt man diese in einem Tiegel, so blähen sie sich auf und verwandeln sich zuletzt in eine farblose Glasmasse; schichtet man diese im gepulverten Zustande in einer Röhre von strengflüssigem Glase mit Kalimetall und erhitzt das Gemenge bis zum Rothglühen, so nimmt das Kalimetall aus dem gereinigten Sassolin den Sauerstoff auf und es scheidet sich ein neuer einfacher Körper ab, welcher wegen seines Vorkommens in dem Borax Bor oder Boron genannt und durch Behandeln der geglühten und erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure und Wasser, Trocknen und Glühen in Wasserstoffgas isolirt wird (über eine andere leichtere Abscheidungsart vergl. m. bei Fluorbor). Es stellt eine zerreibliche, dunkel grünlich-braune, das Glas nicht ritzende, in Schwefelsäure untersinkende, geruch- und geschmacklose, unschmelzbare, feuerbeständige und die Elektricität nicht leitende Masse dar, welche im ungeglühten Zustande in Wasser löslich ist und daraus durch Säuren und verschiedene Salze abgeschieden wird.

Darstellung.

Eigenschaften.

Verhalten gegen Sauerstoff.

Das Bor verändert sich nicht in trocknem oder feuchtem Sauerstoffgas, verbrennt aber, bis auf 300° an der atmosphärischen Luft erhitzt, unter lebhaftem Funkensprühen mit röthlichem, in Sauerstoffgas mit sehr glänzendem Lichte

*) Aus der Reihe der Metalle ließe sich den Glaszeugern das Tantal unterordnen, indem dieses in seinem Verhalten gegen Sauerstoff und Fluor ein Analogon des Bors und Kiesels ist; es hat aber dieses Metall nur ein rein wissenschaftliches Interesse, weßhalb wir uns auf keine weitere Erörterung desselben hier einlassen.

Borsäure. zu **Borsäure**, welche auf 10,9 Th. Bor 24 Th. Sauerstoff enthält und also, da in dem neutralen Salze der Sauerstoff der Basis sich zu dem der Borsäure wie 1 : 3 verhält, BO_3 ist; diese entsteht auch bei der Einwirkung kalter Salpetersäure, heißer Schwefelsäure und erhitzter salpetrigsaurer oder salpetersaurer Salze auf das Bor. Die Borsäure macht den Hauptbestandtheil des oben erwähnten Sassolins aus und findet sich auch noch im gebundenen Zustand, namentlich mit Natron verbunden in mehreren Seen Asiens, mit Magnesia im Boracit und mit anderen Erden verbunden im Mineralreich. Während man früher die Borsäure aus dem Borax abschied, wendet man jetzt häufig den umgekehrten Fall an, indem man den Borax durch Sättigen der natürlichen Borsäure, von der in Toskana allein jährlich gegen 15000 Ctr. gewonnen werden, mit kohlensaurem Natron darstellt. Man benutzt daselbst als Heizkraft zum Verdunsten des die Borsäure enthaltenden aus den Lagunen aufsteigenden und in Wasser verdichteten Dampfes die in diesem enthaltene Wärme und verfährt dabei auf folgende sehr sinnreiche Weise: die Lagunen oder vielmehr die Dampfschlote derselben werden mit einem ringförmigen Mauerwerk umgeben, welches dadurch ein Bassin bildet, in dessen Mittelpunkt ein oder mehrere Dampfströme ausmünden; solcher Becken werden mehrere terrassenförmig über einander angebracht und durch Canäle mit einander in Verbindung gesetzt. Das oberste Becken wird aus einem benachbartem Bach mit Wasser gespeist und dieses 24 Stunden lang dem Dampfstrom ausgesetzt, wodurch es borsäurehaltig und bis zum Sieden erhitzt wird; dann wird die schwache Lösung durch Oeffnung des Communicationsrohres in das zweite Becken abgelassen und durch frisches Wasser ersetzt; der Dampfstrom berührt nun auch die Flüssigkeit im zweiten Becken und setzt hier zum Theil, aber auch in dem obersten Becken die aufgelöste Borsäure ab; nach abermaligen 24 Stunden wird die Flüssigkeit des zweiten Beckens in ein drittes und die des ersten in das zweite abgelassen, das erste aber wieder mit frischem Wasser gefüllt, so daß der Dampfstrom drei Becken zu bestreichen hat, um die aufgelöste Borsäure in dem darin enthaltenen

Vorkommen.

Gewinnung.

Wasser absetzen zu können. Auf diese Weise wird das Wasser in 4 bis 5 verschiedenen Becken mit den borsäurehaltigen Dämpfen in Berührung gesetzt und dadurch immer reicher an Säure; aus dem letzten Becken zieht man die Flüssigkeit nach einem großen Reservoir ab, wo sie den Schlamm absetzt; nach der Klärung wird sie in bleierne Abdampfpfannen gebracht, die wiederum durch einen Dampfstrom geheizt werden und in einer Doppelreihe von 7 Paaren aufgestellt und durch Communicationsröhren verbunden sind, durch welche die Flüssigkeit, von welchen nur die vier ersten Paare gefüllt werden, nach einer gehörigen Verdampfung in die nachfolgenden 2 Paare und nach weiterer Concentration in diesen nach dem letzten Paar geleitet wird, um hier so weit zu verdunsten, daß die Borsäure beim Erkalten krystallisirt, was durch Ablassen und Abkühlen in hölzernen mit Blei ausgefütterten Kasten geschieht. Die krystallisirte Borsäure wird nun zum Abtröpfeln der Mutterlauge, welche zur weiteren Verdunstung wieder in das letzte Pfannenpaar zurückgegossen wird, auf Körbe gebracht und dann in besonderen Trockenanstalten, die wiederum durch Lagunendampf geheizt werden, ausgetrocknet und dann in den Handel gebracht. Man hat die Berechnung gemacht, daß durch Benutzung der natürlichen, in dem Lagunendampf enthaltenen Wärme zur Verdunstung des borsäurehaltigen Wassers bei der Produktion von 15000 Ctr. Borsäure jährlich 12000 Klaftern Holz erspart werden. Da die auf diese Weise erhaltene Borsäure aber außer ihrem Krystallwasser noch gegen 6,5% mechanisch adhärirendes Wasser und gegen 18% feste fremde Stoffe, namentlich schwefelsaure Salze enthält, so ist ihre vollkommene Reinigung sehr schwierig und kostspielig; man verwandelt sie deßhalb auf die unten angegebene Weise in das Natronsalz (in Borax) und zersetzt dieses durch eine Säure, indem man z. B. 156 Th. krystallisirten Borax in 400 Th. kochendem Wasser auflöst und zu der Lösung unter beständigem Umrühren 49 Th. Schwefelsäurehydrat (NaO, BO_3 [10 Aq.] $+ SO_3, HO, xAq = NaO, SO_3 + BO_3 + xAq.$) setzt; nach dem Erkalten scheidet sich die Borsäure größtentheils in Krystallen ab und wird durch

Abscheidung aus Borax.

wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt.

Eigenschaften.

Die Borsäure krystallisirt in weißen, perlmutterglänzenden, durchscheinenden, etwas zähen und fettig anzufühlenden Blättchen mit $44\frac{8}{0}$ Wasser (BO_3,3HO) welches sie bei der Siedhitze des Wassers zur Hälfte, zur anderen aber erst beim Glühen entläßt, wobei sie sich in eine farblose und durchsichtige, nach dem Erkalten spröde und glasartige, sonst aber feuerbeständige Masse verwandelt; ihr Geschmack ist mehr bitterlich kühlend, als säuerlich, und merkwürdiger Weise hat ihre weingeistige Lösung die Eigenschaft, Curcumäpapier braun zu färben, ein Verhalten, welches nur die Alkalien haben. Obgleich die Borsäure feuerbeständig ist, so hat sie doch die Eigenthümlichkeit, in Berührung mit Wasserdämpfen in geringer Menge flüchtig zu sein; die weingeistige Lösung verbrennt beim Anzünden mit schön zeisiggrüner Flamme.

Borsaure Salze.

Die Borsäure hat auf trocknem Wege die stärkste Verwandtschaft zu den basischen Oxyden und treibt alle Säuren, mit Ausnahme der Kieselsäure, aus ihren Verbindungen, mit deren Basen die borsauren Salze bildend, von denen es mehrere Reihen giebt, nemlich solche mit $\frac{2}{3}$, 1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4 und 6 Misch.-Gew. Säure auf 1 Misch.-Gew. Basis; nur die Salze der schweren Metalloxyde sind zum Theil gar nicht, alle übrigen aber mehr oder weniger leicht in Wasser und sämmtliche in Salpetersäure löslich. Sie sind fast sämmtlich zu durchsichtigen Gläsern schmelzbar und erhalten durch einen Gehalt von irgend einem Metalloxyd eigenthümliche Färbungen, weßhalb die Borsäure bei den Löthrohrversuchen eins der unentbehrlichsten Hülfsmittel ist. Die borsauren Salze werden durch die meisten Säuren auf nassem Wege wieder zersetzt und lassen sich insbesonders leicht dadurch erkennen, daß sie beim Vermischen mit Schwefelsäure und Weingeist bei der Entzündung der letzteren die Flamme desselben zeisiggrün färben.

Anwendung.

Man benutzt die Borsäure zum Färben des Goldes, welches beim Schmelzen damit blaßgelb wird, zur Darstellung von Glasflüssen und gewisser Sorten von Flintglas

und hat auch in der Kattundruckerei Anwendung von ihr gemacht. Die natürliche vorkommende Borsäure wird jetzt sehr häufig zur Darstellung des Natronsalzes, welches unter dem Namen Borax bekannt ist und sich auch in der Natur fertig gebildet vorfindet, nemlich aus einigen Seen China's und Tibet's auskrystallisirend und dann den Namen Tinkal oder Pounxa führend, und fossil in einem Bergwerk bei Potosi in Südamerika. Der Borax scheint schon Plinius als Chrysokolla bekannt gewesen zu sein und wurde später von den Venetianern und Holländern durch Raffination des Tinkals rein gewonnen; jetzt stellt man ihn auch aus seinen Bestandtheilen zusammen, indem man Aetznatronlauge mit natürlicher Borsäure neutralisirt und die Flüssigkeit der Krystallisation überläßt. Um hierbei schöne Krystalle zu erhalten, ist es nothwendig, daß die Natronlauge nicht vollständig durch die Borsäure neutralisirt und dann die Flüssigkeit möglichst langsam der Abkühlung überlassen werde, unter welchen Bedingungen der Borax in großen schiefen rhombischen Säulen mit 47$\frac{0}{0}$ Wasser krystallisirt; wird hingegen eine Lösung desselben von 1,25 spec. Gewicht von 80 bis 60° langsam abgekühlt, so krystallisirt er in Oktaëdern mit nahe 31$\frac{0}{0}$ Krystallwasser und führt dann den Namen oktaëdrischer Borax. Das Wasser verliert der Borax an trockner Luft nur oberflächlich, beim Erhitzen aber gänzlich, wobei er anfangs darin zerfließt; später bläht er sich auf und hinterläßt eine weiße schwammige Masse (gebrannten Borax), welche bei stärkerer Erhitzung zu einem farblosen, durchsichtigen Glas (Boraxglas) schmilzt. Der regelmäßig krystallisirte Borax enthält auf 31,3 Th. Natron 69,8 Th. Borsäure und 90 (der oktaëdrische nur 45) Th. Wasser, wonach seine Zusammensetzung durch NaO, 2BO_3, 10 (5) Aq. ausgedrückt wird. Trotz dem, daß er auf 1 Misch.=Gewicht Basis 2 Misch.=Säure enthält, hat er eine alkalische Reaktion. Man benutzt den Borax häufig zu Löthrohrversuchen, zum Löthen verschiedener Metalle, indem er deren Oberfläche in der Hitze von dem aufsitzenden Oxyd reinigt, zur Darstellung feiner und leicht flüssiger Gläser, des Straßes und der Glasuren und als ein ausgezeichne-

Borax.

Eigenschaften.

Anwendung.

tes Schweißmittel für Eisendrath, um eine Combination desselben zu Flintenläufen und anderen Gegenständen zu verarbeiten, indem der Eisendrath, welcher nach dem Ausziehen leicht rostet, durch Eintauchen in Boraxlösung diese üble Eigenschaft verliert und der aufsitzende Borax im Feuer die Vereinigung der einzelnen Dräthe zu einem Ganzen begünstigt, welches nach dem Abschleifen die beliebten flammigen Figuren zeigt und überhaupt gute Eigenschaften hat. — Eine andere, nicht uninteressante Verbindung der Borsäure ist die mit Magnesia, welche, obgleich nur selten, im Mineralreich vorkommt und den Namen Boracit führt. Dieses Mineral ist in Würfeln, Rhombendodekaëdern u. s. w. mit tetraëdrischen Flächen krystallisirt und giebt beim Erwärmen acht elektrische Pole, nemlich die negativen an den durch glatte Tetraëderflächen abgestumpften Würfelecken, die positiven an den diesen entgegen gesetzten Ecken, welche Pole sich beim Abkühlen umkehren.

Boracit.

Borfluorid.

Wenn man wasserfreie Borsäure mit der doppelten Menge Flußspathpulver der Weißglühhitze, oder 1 Th. wasserfreie Borsäure und 2 Th. Flußspath mit 12 Th. Schwefelsäurehydrat einer gelinden Wärme aussetzt, so erhält man ein farbloses, sehr schweres (spec. Gewicht = 2,32) Gas, welches auf 10,9 Th. Bor 56,5 Th. Fluor enthält, also BF_3 ist und Borfluorid genannt wird; dieses bildet an der Luft dicke weiße Nebel, riecht stechend und höchst erstickend, ist weder brennbar noch zündend, verkohlt schnell die organischen Substanzen, löst sich unter Bildung von Borsäure und Fluorwasserstoffsäure reichlich in Wasser ($BF_3 + 3\,HO = BO_3 + 3\,FH$) und entzündet darin erhitztes Kalium mit lebhaft röthlicher Flamme und unter Bildung einer braunen schmelzbaren Masse, welche an Wasser Fluorkalium abgiebt und Bor hinterläßt, worauf auch eine Darstellungsmethode desselben beruht. Es verbindet sich mit den basischen Fluormetallen; die Verbindungen sind zum Theil krystallisirbar und geben beim Erhitzen Borfluoridgas aus.

Von den übrigen Verbindungen des Bors hat keine

ein allgemeines Interesse; der Borstickstoff soll sich analog dem Cyan mit Metallen verbinden können und der Borschwefel zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter heftiger Reaktion in Schwefelwasserstoff und Borsäure. Ein französischer Naturforscher leitet die borsäurehaltigen Dampfquellen Toskana's von einer nach dem Inneren der Erde zu statt findenden Zersetzung des Borschwefels durch Wasser ab.

Kiesel.

Aus einem im Mineralreich in sehr verschiedenen Formen und in verschiedenem Grade der Reinheit vorkommenden Gestein, welches im Allgemeinen Kieselstein genannt wird, läßt sich mittelbar, nemlich durch Behandlung des Pulvers desselben mit Flußspathpulver und Schwefelsäurehydrat, Leiten des entstehenden Gases über erhitztes Kalium, Auslaugen der Masse mit Wasser, Trocknen des unlöslichen Theiles und Erhitzen desselben bei Luftabschluß ein dunkelbraunes, stark schmutzendes, in Schwefelsäure untersinkendes, feuerbeständiges, geruchloses und geschmackloses Pulver abscheiden, welches die brennbare Grundlage des Kieselsteins ist und Kiesel oder, abgeleitet von dessen lateinischer Benennung Silex, Silicium genannt wird. Der Kiesel verbindet sich nur schwierig mit Sauerstoff, denn er kann, wenn er zuvor im sauerstofffreien Raum bis zum Weißglühen erhitzt worden war, die Glühhitze an der atmosphärischen Luft vertragen, ohne sich zu oxydiren, während er ohne vorhergegangene Erhitzung im sauerstofffreien Raum, wo er dann ein helleres, wasserstoffhaltiges Pulver darstellt, dabei verglimmt und in ein weißes Pulver übergeht, welches auf 22,22 Th. Kiesel 24 Th. Sauerstoff enthält, deßhalb SiO_3 ist und Kieselsäure oder wegen der erdigen Beschaffenheit Kieselerde genannt wird. In dieser Verbindung für sich oder mit Oxyden findet sich einzig und allein der Kiesel an unserer Erdoberfläche, so weit wir dieselbe kennen. Die Kieselerde findet sich zum Theil ganz rein und dann meist in schön krystallisirten Formen, wie im Bergkrystall und Quarz, mit wenig fremden farbigen Oxyden im Achat, mit Wasser im Opal, mit etwas Thonerde, Eisenoxyd und Wasser im Feuerstein, mit mehr Thonerde und Eisenoxyd, Kali, Natron und

Darstellung. Eigenschaften. Verhalten gegen Sauerstoff. Kieselsäure. Vorkommen.

Magnesia im Bimsstein; der gewöhnliche Sandstein ist ebenfalls eine mehr oder minder reine Kieselerde von körniger oder stäubiger Beschaffenheit und den verschiedenartigsten Farben. Sie findet sich ferner mit den verschiedenen basischen Oxyden der unedlen Metalle verbunden im Mineralreich, und bildet in dieser Beziehung eine fast unbegrenzte Reihe von Mineralkörpern, denn sie findet sich hier nicht allein in sehr verschiedenen Verhältnissen mit einem und demselben Oxyd, sondern auch diese wieder mit den Silicaten, wie diese Klasse von Mineralkörpern genannt wird, anderer Oxyde in den mannichfaltigsten Verhältnissen verbunden vor.

Darstellung.

Man kann die Kieselerde auf verschiedenartige Weise aus ihren Verbindungen rein abscheiden, gewöhnlich geschieht dieses aber durch Zersetzung eines kieselsauren Alkalis mittels einer Säure oder durch Einleiten von Fluorkieselgas in Wasser, wobei sie sich in Form einer griesigen Gallerte abscheidet und nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen ein weißes, lockeres, jedoch zwischen den Zähnen knirschendes Pulver darstellt, welches ohne Geruch, Geschmack und unlöslich in Wasser ist; wird die gefällte Kieselerde nicht geglüht, so bleibt sie etwas in Wasser löslich, verliert aber diese Eigenschaft durch Kochen mit Säuren, während die unlösliche durch Glühen mit Alkali und Zersetzung mit einer Säure in die lösliche Modification übergeführt werden kann. Die geglühte Kieselerde ist auch, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, in allen Säuren unauflöslich, während die frisch gefällte Kieselerde leicht von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen wird; diese Lösungen werden beim Verdunsten gallertartig und durchscheinend, nach dem Trocknen weiß und hinterlassen bei flüchtigen Säuren reine Kieselerde. Die ungeglühte Kieselerde verbindet sich schon auf nassem Wege mit den ätzenden Alkalien, die geglühte aber in der Glühhitze mit allen Oxyden der unedlen Metalle, selbst wenn diese mit mächtigen Säuren, wie z. B. mit Schwefelsäure verbunden sind. Man betrachtet diejenigen Verbindungen als neutrale, in denen sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1 verhält. Alle kieselsauren Salze mit vor-

Eigenschaften. — Chemisches Verhalten. — Kieselsaure Salze.

herrschender Säure sind mehr oder weniger schmelzbar, zum Theil durchsichtig und sämmtlich in Wasser nicht, die mit vorherrschendem Alkali aber löslich und sämmtlich feuerbeständig; die löslichen kieselsauren Alkalien werden durch die meisten Säuren und selbst durch die Kohlensäure der Luft, die geglühten übrigen Salze aber und die natürlich vorkommenden Silicate zum Theil nicht durch die stärksten Säuren zersetzt.

Anwendung.

Die Kieselerde findet eine sehr vielfältige Anwendung, wie die reinste krystallisirte zu Schmucksachen, die gefärbte dichte zu verschiedenen Geräthschaften und dergl., zu Feuersteinen und die gewöhnlichste als Reinigungsmittel; ferner dient sie zur Darstellung verschiedener Verbindungen, die von allgemeinem Intresse sind; so giebt sie mit gebranntem Kalk, Thon und Wasser vermischt die verschiedenen Mörtelarten, welche zum Theil mit der Zeit wahre Verbindungen zwischen der Kieselsäure und dem Kalk oder Thon werden und deßhalb eine ungemeine Härte und Bindigkeit erhalten. Die Kieselerde macht ferner einen wesentlichen Bestandtheil der Schmelztiegel, des Porcellans, Steingutes, Töpfergeschirres und namentlich des Glases aus. Die einfachste, aber für Geräthschaften und dergl. untaugliche Glasart ist das kieselsaure Kali oder Natron, welches man durch Zusammenschmelzen von 100 Th. kohlensaurem Kali oder 80 Th. wasserfreiem kohlensaurem Natron mit 150 Th. fein gepulvertem Quarzsand erhält, wobei die Kohlensäure ausgetrieben und deßhalb ein Aufschäumen verursacht wird; ist die Masse im ruhigen Fluß, so ist der Proceß beendigt und nach dem Erkalten ist die Masse selbst durchsichtig und glasartig; die Verbindung ist KO (NaO), $2 SiO_3$ und löst sich nicht in kaltem, aber nach dem Pulvern langsam und vollständig in kochendem Wasser. Die Doppelverbindung von kieselsaurem Kali und Natron erhält man durch Zusammenschmelzen von 70 Th. kohlensaurem Kali, 54 Th. kohlensaurem Natron, 140 Th. Quarzpulver und 12 Th. Kohlenpulver; die einzelnen Stoffe treten bei der Glühhitze leichter in gegenseitige Reaktion, weil die Kohle desoxydirend auf die Kohlensäure

Wasserglas.

der Alkalien wirkt ($KO, CO_2 + NaO, CO_2 + 2C + 3SiO = [KO, 2SiO_3 + NaO, SiO_3] + 4CO$) und dadurch die schnellere Entfernung derselben als Kohlenoxydgas bedingt; die Masse kommt leicht zum Schmelzen und nach dem ruhigen Fluß wird sie ausgeschöpft, nach dem Erkalten gepulvert und mit der 6- bis 8fachen Menge Wasser gekocht, bis sie sich gelöst hat. Wegen der Löslichkeit dieser drei Glasarten in Wasser werden sie Wasserglas genannt; sie wurden früher in der wässerigen Lösung zum Ueberziehen brennbarer Stoffe organischen Ursprunges benutzt, um diese gegen die flammende Verbrennung zu schützen. Dieser Zweck wird allerdings hierdurch erreicht, aber sie machen bewegliche Zeuge hart und brüchig und werden selbst durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, wodurch wiederum die gebildeten kohlensauren Alkalien auf die organischen Substanzen zur Thätigkeit fähig gemacht werden und sie nach und nach in Moder verwandeln. Durch die Anwendung des phosphorsauren Ammoniaks zum Ueberziehen feuerfangender Substanzen werden diese Uebelstände bei gleicher Sicherheit beseitigt. Die Lösung des Wasserglases kann zu einem farblosen Verbindungsmittel zerbrochener Porcellan- oder zersprungener Glasgefäße benutzt werden; man verwendet sie auch jetzt zum Anmachen des gebrannten Gypses, wodurch dieser beim Festwerden eine ziemliche Härte erhält.

Glassorten.

Die kieselsauren Alkalien machen die Grundlage der verschiedenen Glassorten aus; so giebt das kieselsaure Kali oder Natron mit kieselsaurem Kalk verbunden das schwer schmelzbare Kron-, Tafel- und Spiegelglas, mit kieselsaurem Baryt oder Strontian verbunden das Baryt- oder Strontianglas, welche zu optischen Zwecken dienlich sind, mit veränderlichen Mengen von kieselsaurem Kalk, Magnesia und Eisenoxydul verbunden das gewöhnliche Flaschenglas, mit kieselsaurem Bleioxyd in verschiedenen Verhältnissen verbunden das wegen seiner leichten Schmelzbarkeit ausgezeichnete Krystall- und Flintglas, von denen das erstere zu feinen Glaswaaren, letzteres zu optischen Zwecken benutzt wird. Auch das Wismuthglas, eine Verbindung

von kieselsaurem Kali oder Natron mit kieselsaurem Wismuthoxyd, hat gute Eigenschaften und läßt sich zu optischen Zwecken benutzen. Alle diese Glasarten sind in Wasser unlöslich und werden durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt, worauf sie in Salzsäure löslich sind.

Zur Darstellung der feineren Glassorten dienen eisenfreier Quarz, Pottasche, Soda, Glaubersalz, Kreide und Mennige, für die gewöhnlicheren Sorten aber Sand, Asche, schwefelsaures Kali, schlechte Sodasorten, Seifensiederäscher, Hüttenschlacken und Basalt, zuweilen mit Zusatz von Kohle. Die verschiedenen Gemenge dieser Substanzen werden fürerst gefrittet, d. h. sie werden in einem besonderen Ofen von dem Wasser und von flüchtigen Bestandtheilen befreit, hierauf in große Thontiegel, in die sog. Glashäfen nach und nach gegeben und nie eher wieder eingetragen, bis die eingebrachte Masse jedesmal niedergeschmolzen ist. Bei dem nachfolgenden andauernden Schmelzen scheidet sich Chlorkalium oder Chlornatrium als sog. Glasgalle ab und wird abgeschöpft oder, bei geringen Mengen, der Verflüchtigung überlassen. Wenn das Glas sich vollkommen geläutert hat, läßt man die Temperatur des Ofens sinken, wobei die Glasmasse zähe und zum Verarbeiten tauglich wird.

Künstliche Edelsteine.

Schon in alten Zeiten versuchte man die Nachahmung mehrerer Edelsteine durch gefärbte Glasflüsse, jedoch ist diese Kunst erst in neuerer Zeit zu einem hohen Grade der Ausbildung gelangt und die Fabrikation künstlicher Edelsteine ist ein nicht unbedeutender Erwerbszweig geworden. Man erhält dieselben durch Zusatz eines färbenden Körpers zu einem wasserhellen, leicht flüssigen Glas, welches Straß genannt und auf verschiedene Weise bereitet wird. Die Hauptbedingungen zur Bereitung eines guten Straßes sind vollkommen reine Materialien, gute, keine färbenden Stoffe abgebenden Schmelztiegel und hinlängliche, längere Zeit fortgesetzte Erhitzung; folgende Mischungen sollen dann einen guten Straß geben. A. 100 Th. Kieselerde, 136 Th. Mennige, 25 Th. kohlensaures Kali, 9 Th. Borax, $\frac{1}{3}$ Th. arsenige Säure;

B. 75 Th. Kieselerde, 100 Th. Mennige, 10 Th. kohlensaures Kali; C. 100 Th. Kieselerde, 156 Th. Mennige, 55 Th. Aetzkali, 7 Th. Borax, $\frac{1}{3}$ Th. arsenige Säure; D. 16 Th. Kieselerde, 36 Th. Borsäure, 112 Th. Mennige. Irgend eins dieser Gemenge wird in einem geräumigen hessischen Tiegel in einem Porcellan- oder Töpferofen oder auch in einem wirksamen Windofen 24 Stunden der heftigsten Hitze ausgesetzt und, wenn der Straß zur Bereitung farbloser Edelsteine (künstlicher Diamanten) dient, dann der langsamen Abkühlung überlassen, für die Bereitung farbiger Edelsteine aber nur zum ruhigen Fluß gebracht und dann aus dem Feuer genommen. Die Färbung des Straßes geschieht durch Oxyde und andere färbende Stoffe, zu welchem Zweck er auf das Feinste gepulvert und innigst mit jenen vermengt wird, die Schmelzung des Gemenges aber bei einer allmählig erhöhten Temperatur in einem Zeitraum von 24 bis 30 Stunden geschehen muß. Auf 160 Th. Straß nimmt man: für Topas, und zwar für röthlichgelben 4 Th. durchsichtiges und schön gelbrothes Spiesglanzglas und $\frac{1}{10}$ Th. Goldpurpur, für gelben 1 Th. Eisenoxyd, für Smaragd $\frac{4}{5}$ Th. Kupferoxyd und $\frac{1}{50}$ Th. Chromoxyd, für Saphir $1\frac{1}{2}$ Th. Kobaltoxyd, für Amethyst $\frac{4}{5}$ Th. Manganoxyd, $\frac{1}{2}$ Th. Kobaltoxyd und $\frac{1}{50}$ Th. Goldpurpur, für Beryll $\frac{4}{10}$ Th. Spiesglanzglas und $\frac{1}{25}$ Th. Kobaltoxyd, für Granat 50 Th. Spiesglanzglas, $\frac{2}{5}$ Th. Goldpurpur und $\frac{2}{5}$ Th. Manganoxyd und für Türkis auf 100 Th. durch Zinnoxyd weiß und undurchsichtig gemachten Straß 3 Th. Kupferoxyd, $\frac{1}{3}$ Th. Zaffer (geröstetes arsenhaltiges Kobalterz) und $\frac{1}{10}$ Th. Braunstein; am schwierigsten erhält man einen guten Rubin, welcher durch Zusammenschmelzen des Straßes mit Goldpurpur erhalten wird; je nach der Beschaffenheit des letzteren wird dem Straß eine schwache Färbung unter Abscheidung von Gold oder eine so intensive ertheilt, daß er undurchsichtig wird; ist dieses der Fall, so wird die undurchsichtige Masse nochmals mit der achtfachen Menge Straß zusammengeschmolzen; leichter, aber von geringerer Schönheit erhält man den Rubin durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Straß mit $2\frac{1}{2}$ Th. Manganoxyd. Die auf diese Weise ver-

fertigten Edelsteine haben zwar meist die Farbe und Durchsichtigkeit der natürlichen, jedoch fehlt ihnen der Glanz, die Härte, das Farbenspiel und das specifische Gewicht derselben; etwas diamantglänzend lassen sie sich durch längeres Reiben auf einem polirten Metall, namentlich auf Zinn, machen.

Kieselfluorid.

Wird Kieselerde mit Flußspath und Schwefelsäurehydrat erhitzt, so wird fürerst durch das Wasser der Schwefelsäure der Flußspath zersetzt, indem sich einerseits Calciumoxyd, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, und anderseits Fluorwasserstoff bildet, welcher aber im Moment der Bildung wieder durch die vorhandene Kieselerde zersetzt wird, indem sich deren Sauerstoff mit Wasserstoff des Fluorwasserstoffes zu Wasser, das Fluor aber mit dem Radikal der Kieselerde zu einem gasförmigen Körper vereinigt, der auf 22,2 Th. Kiesel 56,5 Th. Fluor enthält, also SiF_3 ist und Kieselfluorid genannt wird. Dieses Gas ist farblos und sehr schwer (von 3,6 spec. Gewicht), stößt an der Luft weiße Nebel aus, riecht eigenthümlich stechend und erstickend, ist nicht brennbar und unterhält nicht das Verbrennen und zerfällt durch Wasser in Kieselerde und Fluorwasserstoffsäure, welche jedoch einen großen Theil der Kieselerde auflöst. Wird diese Lösung mit der eines Kalisalzes vermischt, so bildet sich ein gelatinöser, mit Farben spielender Niederschlag, welcher eine Verbindung von Fluorkalium mit Kieselfluorid (KF, SiF_3) ist und nach dem Trocknen beim Erhitzen mit Kalium Fluorkalium und Kiesel ($KF, SiFl_3 + 3K = 4KF + Si$) giebt, welcher letzterer auch häufig auf diese Weise dargestellt wird. Wie mit dem Fluorkalium bildet das Kieselfluorid auch mit den übrigen basischen Fluormetallen Verbindungen. Das Kieselfluorid ist auch derjenige Körper, welcher sich beim Aetzen des Glases mit Fluorwasserstoffsäure bildet und, mit den gleichzeitig gebildeten Fluormetallen verbunden, auf der angegriffenen Stelle liegen bleibt und so das matte Ansehen derselben veranlaßt.

Der Kiesel ist bereits mit Wasserstoff, Kohlenstoff, den

Salz- und Kieszeugern verbunden worden, aber alle diese Verbindungen haben nur rein wissenschaftliches Interesse.

Zwanzigste Vorlesung.

Ueber die Verbindungen der Alkalimetalle.

Unter Alkalien (welches Wort arabischen Ursprunges und analog mehreren anderen Wörtern, z. B. Alkohol, Alkoran u. s. w. aus dem Artikel Al und dem Hauptwort Kali, Aschensalz, zusammengesetzt ist) werden im weiteren Sinne alle diejenigen Oxyde der Metalle begriffen, welche die Eigenschaft haben, mehr oder minder leicht in Wasser löslich zu sein, rothes Lakmuspapier blau und Curcumäpapier braun oder braunroth, auch das Pigment der Rosen und Veilchen grün zu färben, im concentrirten Zustand die Haut und andere thierische Stoffe zu zerstören und aus dem Speichel Ammoniak zu entwickeln, wodurch sie einen urinösen Geschmack hervorbringen. Im engeren Sinne, als eigentliche Alkalien, werden diejenigen Oxyde darunter verstanden, welche außer den angeführten Eigenschaften noch die haben, daß sie mit Kohlensäure und Schwefelsäure in Wasser lösliche Salze bilden, von denen die neutralen, d. h. die aus gleichen Mischungsgewichten Alkali und Kohlensäure bestehenden noch alkalisch reagiren. Mit Wasser bilden diese Oxyde Hydrate, welche nicht im Feuer zersetzt werden; sie geben bei der Einwirkung weißglühenden Eisens den Sauerstoff an dieses ab und es verflüchtigt sich bei Abschluß des Sauerstoffgases ein silberglänzendes Metall, welches immer leichter als Wasser ist, auch durch Einwirkung von Kohle auf kohlensaure Alkalien bei hoher Temperatur in Freiheit gesetzt wird; die Metalle heißen die Alkalimetalle und zeichnen sich noch dadurch aus, daß sie sich ungemein leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren, das Wasser zum Theil unter Feuererscheinung zersetzen und unter günstigen Umständen aus den meisten Oxyden der metallischen und nicht metallischen

Stoffe den Sauerstoff anziehen*). Den reinen Alkalien, welche das Kali, Natron und Lithon sind und die wegen ihrer Feuerbeständigkeit auch feuerbeständige Alkalien genannt werden, und deren Verbindungen reiht sich das Ammoniak mit seinen Verbindungen an, welches im Gegensatz zu jenen auch flüchtiges Alkali genannt wird.

Kalium. Wird irgend eine Holzasche mit Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit mit Aetzkali in hinreichender Menge erhitzt und nach dem Absetzen rasch eingedampft, so hinterbleibt eine Substanz, welche die eben angeführten Eigenschaften eines reinen Alkalis im höchsten Grade besitzt und Kali oder wegen seiner Abstammung aus Pflanzen auch vegetabilisches Alkali genannt wird. Behandelt man dieses in der Weißglühhitze mit metallischem Eisen unter Abschluß der Luft, so zieht dieses den Sauerstoff aus dem Kali und dem damit verbunden gewesenen Wasser an und es destillirt unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff Kalium als eine silberweiße, metallisch-glänzende, weiche Masse von 0,866 spec. Gewicht über. **Vorkommen.** Dieses Metall findet sich nicht allein und zwar mit Sauerstoff und Kohlensäure (auch mit einigen anderen Säuren) verbunden in der Asche der Pflanzen, sondern auch und mit Chlor verbunden im Meerwasser. An trockner at-

---

*) Die Alkalimetalle, zu denen das Kalium, Natrium und Lithium gehören, bilden in chemischer Beziehung eine vollkommene Trias; betrachtet man die Misch.-Gew. des Kaliums (= 39,2) und Lithiums (= 6,44), so erhält man als die Mittelzahl beider 22,82, welche Zahl aber fast mit der des Natriums (= 22,97) übereinstimmt. Die Intensität der chemischen Anziehung dieser drei Metalle und ihrer Verbindungen steht im geraden Verhältnisse zu den Mischungsgewichten derselben, d. h. die Anziehungskraft dieser Stoffe zu anderen Elementen ist um so mächtiger, je größer ihr Mischungsgewicht oder je geringer ihre Sättigungscapacität ist; so verdrängt das Kalium das Natrium und Lithium, das Natrium aber das Lithium aus seinen Verbindungen. Die Alkalimetalle zeigen in dieser Beziehung ein den Salz- und Kieszeugern entgegengesetztes Verhalten, indem diese um so mächtiger sind, je größer ihre Sättigungscapacität, d. h. je kleiner ihr Mischungsgewicht ist.

Verhalten gegen Sauerstoff. mosphärischer Luft verwandelt sich das Kalium langsam, beim Erhitzen rasch, in Kali, welches auf 39,2 Th. Metall 8 Th.
Kaliumoxyd. Sauerstoff enthält, also Kaliumoxyd (KO) ist, und eine graue, bei der Rothglühhitze schmelzbare und nur bei sehr hoher Temperatur flüchtige Masse ist; es hat eine große Anziehungskraft zum Wasser, zieht dieses aus feuchter Luft an und wird beim Vermischen mit wenig Wasser bis zum glühenden Schmelzen erhitzt, wobei sich Kaliumoxydhydrat (KO, Aq.)
Kaliumoxydhydrat. bildet. Dieses, welches gewöhnlich Kalihydrat oder Aetzkali genannt wird, bildet sich auch beim Einwerfen von Kalium in Wasser, wobei sich jenes entzündet und unter fortwährender Bewegung so lange brennt, bis es gänzlich verschwunden ist, und dann das Wasser sehr deutlich alkalische Eigenschaften erhält. Die Darstellung dieser vielfach gebrauchten Verbindung durch Oxydation des Metalles ist unpraktisch und läßt sich nur als Experiment ausführen; man zersetzt vielmehr ein wohlfeiles Kalisalz, wie das kohlensaure Kali (Pottasche) ist, und verfährt dabei auf folgende Weise.
Darstellung. Die Pottasche wird in 10 bis 12 Th. Wasser gelöst und die Lösung mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Th. frisch gebranntem und gelöschtem Kalk vermischt; dieser entzieht schon bei gewöhnlicher Temperatur der Pottasche die Kohlensäure nach und nach gänzlich und verwandelt sich selbst in kohlensauren Kalk ($KO, CO_2 + CaO + x Aq. = CaO, CO_2 + KO + x Aq.$). Erhitzt man die Mischung bis zum Sieden, so ist diese Entkohlensäuerung der Pottasche schon in einer halben Stunde beendigt und man überläßt dann die Flüssigkeit in einer gut verschlossenen Flasche der Ruhe, bis sie sich vollkommen geklärt hat, worauf man sie von dem Bodensatz abgießt, diesen noch mit wenig Wasser auslaugt und das Ganze sehr schnell in einem blanken eisernen Gefäße eindampft, bis entweder die Flüssigkeit ein bestimmtes specifisches Gewicht hat, wie für die meisten technischen Zwecke, oder bis alles verdampfbare Wasser entfernt ist, worauf man den Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt und die fließende Masse auf eine Eisenplatte oder, zum Gebrauch als Aetzstein, in eine Stengelform ausgießt, nach dem Erkalten aber rasch in gut verschlossene Gefäße bringt. Bei vielen technischen Zwecken, wo es auf die Beimengung einiger

Salze nicht ankommt, wie z. B. bei der Seifensiederei, wird ungereinigte Pottasche auf diese Weise zersetzt oder man leitet die Zersetzung sogleich in der Asche ein, was auf die Weise geschieht, daß man diese im angefeuchteten Zustande, je nach ihrem Gehalt an kohlensaurem Kali, mit 10 bis 20 % gebranntem Kalk vermengt und das Gemenge in Haufen formt; durch die Feuchtigkeit des Gemenges löscht sich der Kalk, d. h. er verwandelt sich in Hydrat, welches von pulveriger Beschaffenheit ist und nun durch Umschaufeln des Haufens so viel wie möglich mit der Asche gleichartig vertheilt wird. Hierauf bringt man das Gemenge in das sog. Aescherfaß, welches einige Zoll über dem eigentlichen Boden mit einem anderen durchlöcherten und mit Stroh bedeckten und zwischen beiden Böden mit einem Hahn versehen ist; das Gemenge wird ziemlich fest eingedrückt und dann nach und nach mit so viel Wasser übergossen, bis es davon bedeckt bleibt. Das eindringende Wasser löst die in Asche enthaltene Pottasche, welche aber in diesem Zustand durch den vorhandenen Kalk von der Kohlensäure befreit wird und als eine Auflösung von Kalihydrat (und fremder aus der Asche aufgenommener Salze) nach dem Zwischentheil des Fasses läuft und sich hier ansammelt, nach Bedürfniß aber durch den Hahn abgelassen und durch Vermischen mit Wasser verdünnt oder durch Eindampfen concentrirt wird. Ein solcher Aescher giebt längere Zeit beim Nachgießen mit Wasser eine immer mehr schwächer werdende Lauge, welche dann noch als Reinigungsmittel für Wäsche benutzt wird. Will man hingegen ein reines Kalihydrat oder eine Auflösung desselben darstellen, so muß man entweder das auf erstere Weise erhaltene unreine Kalihydrat mit starkem Weingeist übergießen, wobei sich nur das Kalihydrat löst, und die helle Flüssigkeit durch Destillation vom Weingeist befreien, oder man muß vom Anfang mit reinen Materialien arbeiten, nemlich Pottasche, welche durch mehrmaliges Lösen in dem gleichen Gewicht Wasser und Verdunsten gereinigt worden ist, und solchen Aetzkalk verwenden, welcher durch Brennen von reinem kohlensaurem Kalk (von Marmor) bereitet worden ist. Man erhält in diesem Falle durch Verdunsten der Flüssigkeit und Schmelzen des Rück-

Eigenschaften.

standes das Kalihydrat als eine weiße, strahlig-krystallinische Masse, welche ungemein fest ist und aus der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht, später aber zerfließt; es löst sich schon in seinem halben Gewicht und unter Entwicklung von Wärme in Wasser und krystallisirt aus der concentrirten Lösung zuweilen in großen, wachsartig glänzenden Blättchen (KO, 4 Aq.), bei Temperaturerniedrigung aber als KO, 5 Aq. Das Kali ist die mächtigste Basis, die wir kennen, und zieht alle sauren Körper an, wenn sie mit denselben unter geeigneten Umständen in Berührung kommt; so entzieht es der atmosphärischen Luft und anderen Gasarten ungemein schnell die Kohlensäure und man benutzt diese Eigenschaft bei der Elementaranalyse organischer Körper zur Bestimmung der Kohlensäure; anderseits zersetzt es selbst bei gewöhnlicher Temperatur und im flüssigen Zustande an und für sich sehr feste Verbindungen, wie z. B. Kieselerde aus Glas und Thonerde aus Töpferwaaren durch Berührung derselben mit Kalilauge aufgelöst werden. Dieses Verhalten hat man bei der Bereitung und Aufbewahrung der Kalilauge zu berücksichtigen, um diese nicht zu verunreinigen oder durch Aufnahme von Kohlensäure zum Theil unwirksam zu machen; bei großen Mengen ist es gut, den Zutritt der Kohlensäure zu der Kalilauge durch eine etwa zolldicke Schicht Oel zu verhindern und dieses wieder zu ersetzen, wenn es durch die Einwirkung des Kalis verändert sein sollte. (Das veränderte Oel läßt sich bei der Seifenfabrikation benutzen.) Die Kalisalze sind größtentheils in Wasser löslich, weßhalb wir nur wenige Reagentien haben, um das Kali als solches oder als Salz zu erkennen; die nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen des Kalis oder eines Kalisalzes geben mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen gallertartigen, durchsichtigen, gegen das Licht mit Farben schillernden, mit schwefelsaurer Alaunerde einen weißen, krystallinischen, ziemlich in Wasser löslichen, mit Platinchlorid einen pomeranzengelben, sehr schwer löslichen und mit Weinsteinsäure einen weißen, etwas mehr löslichen Niederschlag. Die wichtigsten Kalisalze sind:

Kalisalze.

Salpetersaures Kali.

Das salpetersaure Kali, welches gewöhnlich kurz-

weg den Namen Salpeter (von Sal petrae) führt und als der Regent der politischen Welt zu betrachten ist, da es, mit Schwefel und Kohle vermischt, als Schießpulver Körper und Geist, aber auch Knechtschaft und Freiheit vernichten kann und demjenigen die Macht zuführt, der es im ausgedehntesten Maaße benutzt. Der Mangel an Salpeter hätte am Ende des vorigen Jahrhunderts die junge französische Republik an den Rand des verderbenden Abgrundes geführt, wenn nicht die Bürger derselben ihre Freiheit aufs Aeußerste vertheidigt und die französischen Chemiker Mittel aufgefunden hätten, denselben zu erzeugen oder ihn aus seinen Bildungsquellen auszuziehen. Die Salpeterbereitung ist deßhalb einer der wichtigsten Zweige der technischen Chemie. Es ist bereits (S. 129.) angeführt worden, daß sich Salpetersäure bei der Einwirkung von basischen Substanzen und atmosphärischer Luft auf den im Processe der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen frei werdenden Stickstoff bildet und man benutzt dieses Verhalten, um im Großen Salpetersäure oder vielmehr salpetersaure Salze zu bilden und diese auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft in salpetersaures Kali zu verwandeln. Dieses geschieht in besonderen Anstalten, in den sog. Salpeterplantagen, auf folgende Weise: man mengt gute Dammerde mit Mist, stickstoffhaltigen Pflanzensubstanzen u.s.w., kohlensaurem Kalk (Bauschutt, ausgelaugte Holzasche) und anderen Abfällen zusammen und baut davon unter einem geräumigen Schuppen 5 — 8 Fuß hohe, 4 — 5 Fuß breite und 10 — 12 Fuß lange, abgestutzte, pyramidale Haufen, welche öfters mit Mistjauche oder Abfallwasser (Fleischwasser u. s. w.) besprengt werden; im Verlauf von 3 bis 4 Monaten findet sich die Erde gegen 3 Zoll tief mit Krystallen durchsetzt und sie wird dann so weit abgekratzt und für sich an einem bedeckten Orte noch öfters mit Wasser besprengt, wobei sich noch die Krystalle vermehren, während der übrige Theil der Haufen mit Abfallswasser bespritzt wird, bis sich wieder bis zu einer Tiefe von 3 Zoll Krystalle gebildet haben, worauf die Erde wieder abgekratzt und zu der ersten gegeben wird, was man so oft wiederholt, bis die Haufen keinen Zusammenhang mehr haben. Sämmtliche abgekratzte Erde wird in

Gewinnung.

hölzerne, am Boden durchlöcherte und mit Stroh, Rohr und dergl. bedeckte und in einem weiteren Gefäße stehende Bottiche gebracht, darin festgestampft und mit warmem Wasser übergossen; nach einiger Zeit läuft in das untergestellte Gefäß eine braune, salpetersaure Salze des Kalis, Kalks und der Magnesia, so wie auch Chloride und vegetabilische und animalische Substanzen enthaltende Lauge ab, welche bis zu einem gewissen Punkt eingedampft und dann noch heiß mit einer Auflösung von Pottasche (kohlensaurem Kali) vermischt wird, wobei sich die Kohlensäure derselben mit der Magnesia und dem Kalk verbindet und diese beiden Salze als unlöslich abscheiden, die Salpetersäure aber an das Kali tritt, welches nebst Chlorkalium und den färbenden Stoffen gelöst bleibt. Um dann den größten Theil der fremden Salze zu entfernen, wird die von dem Bodensatz getrennte Lauge bis zu einem spec. Gewicht von 1,4 verdampft, noch heiß auf Bottiche gegeben und hier langsam bis auf 50° abgekühlt; bei dieser Temperatur scheiden sich die fremden Salze größtentheils aus und die Flüssigkeit wird dann in andere Gefäße gebracht, um hier abzukühlen und den Salpeter auskrystallisiren zu lassen. Dieser ist von gelber Farbe und wird behufs der weiteren Reinigung in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, von dem dabei nicht löslichen Chlorkalium oder Chlornatrium getrennt, die Flüssigkeit während des Siedens abgeschäumt und so oft mit Leimlösung vermischt, als sich noch ein Schaum bildet, dann aber geklärt, in flache Krystallisirgefäße gebracht und bis zum Erkalten fortwährend umgerührt, wobei der Salpeter in kleinen Krystallen anschießt und mittels einer Harke an den Rand herausgezogen wird, damit die Mutterlauge ablaufen kann. Die Krystallmasse wird dann auf unten verschlossene Zuckerhutformen gebracht, hier mit einer Auflösung von reinem Salpeter übergossen und damit 2 — 3 Stunden in Berührung gelassen, während dieser Zeit das Wasser der Salpeterlösung an die fremden Salze, der Salpeter aber zu der festen Masse tritt; nachher wird der Kork weggenommen, wobei die Lösung der fremden Salze abläuft; diese Operation wird nochmals mit einer Salpeterlösung und dann mit reinem Wasser wiederholt. Der so

gereinigte Salpeter wird entweder sogleich in erhitzten Kesseln getrocknet oder durch Auflösen in heißem Wasser und Abkühlung in größere Krystalle verwandelt, die bei der Reinigung abfallende Flüssigkeit und die Mutterlauge aber wie eine Auflösung des rohen Salpeters behandelt, um den Rückhalt desselben zu gewinnen. Im Obigen ist der Gang angedeutet, welcher bei der Bildung salpetersaurer Salze auf dem Wege der Kunst eingeleitet wird; aber auch ohne Mithülfe des menschlichen Erfindungsgeistes findet Salpeterbildung in altem Schutt, an Lehmmauern, in der erdigen Unterlage von Ställen u. s. w. statt und diese Substanzen waren es, welche den Franzosen die Mittel zu ihrer Salpeterbereitung gaben, die auf eine ganz ähnliche Weise, wie oben angegeben, ausgeführt wurde. Der Salpeter findet sich an verschiedenen Stellen unserer Erdoberfläche, wie an mehreren Orten in Ungarn, Spanien, Ostindien und namentlich in den Salpeterhöhlen auf Ceylon, wo er jedenfalls durch dieselben Bedingungen entstanden ist, wie sie bei der künstlichen Erzeugung dargeboten werden. Zufolge der Bereitungsweise kann der Salpeter mit mancherlei Salzen verunreinigt sein, die bei größeren Mengen den Werth desselben wesentlich beeinträchtigen, weßhalb es für den Techniker nothwendig ist, den Weg zu kennen, auf welchem man zu einem sicheren Resultat über die Reinheit und Brauchbarkeit gelangt. Die vorläufige Prüfung besteht darin, daß man eine Lösung des Salpeters in Wasser in verschiedene Gläser vertheilt und die einzelnen Proben mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chloride, mit Chlorbaryum auf schwefelsaure Salze, mit kohlensaurem Natron auf Kalk- und Magnesiasalze und mit Schwefelwasserstoff auf Metallsalze prüft. Hat diese Vorprüfung durch den in irgend einer der Proben entstehenden starken Niederschlag einen großen Gehalt irgend eines fremden Salzes angezeigt (gefundene Trübungen oder schwache Niederschläge bei diesen Prüfungen lassen den Salpeter für die meisten technischen Zwecke noch brauchbar), so muß man zu der Hauptuntersuchung übergehen, nemlich die Menge der Salpetersäure ermitteln, was auf die Weise geschieht, daß man den Salpeter mit dem dritten Theil seines Gewichtes Schwefel und, um

Vorkommen.

Prüfung.

die Reaktion zu schwächen, mit der dreifachen Gewichtsmenge Glaspulver vermischt, das Gemenge in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel einträgt und später noch so lange erhitzt, bis der Ueberschuß des Schwefels verflüchtigt oder verbrannt ist; dann löst man die jetzt schwefelsaures Kali enthaltende Masse in Wasser und vermischt sie so lange mit einer Auflösung von Chlorbaryum, als noch ein Niederschlag entsteht, der ausgewaschen, getrocknet, erhitzt und gewogen wird; 101,2 Th. reiner Salpeter geben auf diese Weise 116,64 Th. schwefelsauren Baryt; gesetzt nun, daß man bei der Verpuffung von 100 Th. Salpeter nur 100 Th. schwefelsauren Baryt erhalten hätte, so würde dieses anzeigen, daß jener nur 86,7 % wirklichen Salpetergehalt hat. Ist bei der Vorprüfung ein starker Gehalt eines schwefelsauren Salzes gefunden worden, so muß man eine besondere Probe des Salpeters in Wasser lösen und durch Chlorbaryum zersetzen, die Quantität des so erhaltenen schwefelsauren Barytes aber von der des durch Verpuffen des Salpeters mit Schwefel u. s. w. erhaltenen abziehen. — Der reine Salpeter krystallisirt in mehr oder weniger großen sechsseitigen Säulen ohne Krystallwasser, ist luftbeständig und von salzig-kühlendem Geschmack, zerknistert bei kleinen Temperaturerhöhungen, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zu einer grobstrahligen Masse; er löst sich wenig in kaltem, sehr reichlich aber in heißem Wasser. In chemischer Beziehung theilt der Salpeter die allgemeinen Eigenschaften der salpetersauren Salze; beim starken Erhitzen giebt er Sauerstoffgas, zuletzt aber auch Stickstoffgas aus; an brennbare Körper entläßt er in der Hitze den Sauerstoff der Salpetersäure und ist das Verbrennungsprodukt ein saures, so bleibt dieses mit dem Kali verbunden, auf welche Weise verschiedene Säuren nur mit Vortheil dargestellt werden können; ist das Oxydationsprodukt ein basisches, so bildet dieses, mit dem Kali vermengt, eine geschmolzene Masse. Die Zersetzungen, welche der Salpeter in Berührung mit brennbaren Körpern erleidet, sind mit Wärme- und Lichtentwicklung verbunden und von einem mehr oder minder starken Geräusch begleitet, welche Erscheinungen nach den Umständen bis zur stärksten Licht- und Wärmeentwicklung

Eigenschaften.

Chemisches Verhalten.

und bis zum heftigsten Knall gesteigert werden können. Vermischt man z. B. 100 Th. Salpeter mit 15 Th. Kohlenpulver und wirft dieses Gemenge nach und nach in einen Tiegel, in welchem sich eine glühende Kohle befindet, so wird sich jede Portion augenblicklich mit einem eigenthümlichen schwachen Geräusch unter Funkensprühen und Verbreitung eines dicken Rauches entzünden und unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoffgas eine weiße Masse zurückbleiben, welche beim Uebergießen mit Salzsäure ein Kalkwasser weiß trübendes und das Verbrennen verlöschendes Gas, Kohlensäure, entwickelt ($2 KO, NO_5 + 5 C = 2 KO, CO_2 + 3 CO_2 + N$). Bringt man hingegen ein Gemenge von 100 Th. Salpeter und 16 Th. Schwefel nach und nach in einen glühenden Tiegel, so findet zwar auch jedesmal eine Entzündung statt, aber diese ist mit der Entwicklung rothbrauner Dämpfe von salpetriger Säure verbunden, indem nicht hinreichender Schwefel vorhanden ist, um die ganze Salpetersäure total zu desoxydiren, vielmehr nimmt dieser nur $\frac{3}{5}$ Sauerstoff auf und die beiden übrigen 5tel bleiben mit dem Stickstoff zu Stickstoffoxydgas verbunden ($KO, NO_5 + S = KO, SO_3 + NO_2$), welches an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetrige Säure übergeht. Setzt man zu dem Gemenge von Salpeter und Schwefel eine hinreichende Quantität Kohlenpulver, so wird durch letzteres bei der Entzündung sowohl der Sauerstoff der Salpetersäure als der des Kalis gebunden und das Kalium bestimmt, mit dem Schwefel zu Schwefelkalium zusammen zu treten, was sich durch folgendes Bild versinnlichen läßt:

1 Misch.-Gew. Salpeter = $\begin{cases} KO = \begin{cases} K \\ O \end{cases} \\ NO_5 = \begin{cases} 5\,O \\ N \end{cases} \end{cases}$ $= KS$, $= 3\,CO_2$, N frei.

1 Misch.-Gew. Schwefel = S

3 Misch.-Gew. Kohle = 3 C

Schießpulver. Drückt man die Mischungsgewichte durch ihre Zahlen aus, so erhält man 101 Th. Salpeter, 16 Th. Schwefel und 18 Th. Kohle, welche Verhältnisse wiederum der Zusammensetzung des besten Schießpulvers, das ein inniges und durch Anfeuchtung und heftige Drehung in einem um die Axe sich drehenden Gefäße in den gekörnten Zustand übergeführtes Gemenge der genannten Substanzen ist, entsprechen. Da sich nun aus 135 Th. oder Granen Schießpulver bei der Entzündung 14 Th. oder Grane Stickstoff und 66 Th. oder Grane Kohlensäure entwickeln, und ersteres bei gewöhnlicher Temperatur nahe 40, letztere nahe 114 Kubikzolle Raum einnimmt, aber beide durch die bei der Entzündung frei werdende Wärme stark ausgedehnt werden und selbst auch das Schwefelkalium in Dampf verwandelt wird, so ist es einleuchtend, daß durch eine kleine Quantität Schießpulver, wenn die Entzündung in einem eingeschlossenen Raum stattfindet, eine solche Kraftäußerung hervorgerufen wird, daß Kugeln von Metall oder Stein mit einer ungemeinen Geschwindigkeit weit hinausgetrieben werden können und daß durch das schnelle Zusammenschlagen der ausgedehnten Luftarten ein so starker Knall hervorgerufen wird, wie man diese Erscheinungen bei den verschiedenen Schießgewehren wahrnimmt. Daß eine ungemeine Wärmeentwicklung bei der Entzündung der Gemenge von Salpeter mit brennbaren Körpern stattfindet, zeigt eine bekannte Spielerei; bringt man nemlich ein Gemische von 3 Th. Salpeter, 1 Th. Schwefel und 1 Th. Sägespänen in eine Nußschale, steckt dann eine kleine Silbermünze dazwischen und entzündet jenes durch eine glühende Kohle, so ist diese kleine Quantität schon hinreichend, die Silbermünze zum Schmelzen zu bringen. Der Knall, der bei der Entzündung der Gemenge aus Salpeter und brennbaren Körpern in einem eingeschlossenen Raum hervorgebracht wird, läßt sich aus gewissen Gemengen, die dann Knallpulver genannt werden, auch an der freien Luft hervorrufen; giebt man z. B. ohngefähr ½ Theelöffel voll eines Gemenges aus 3 Th. Salpeter, 2 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Schwefel auf einen eisernen Löffel, welcher durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt wird, so wird man einige Minuten lang gar

Knallpulver.

keine andere Veränderung des Gemisches als ein Schmelzen des Schwefels wahrnehmen, bis sich plötzlich die gegenseitige Einwirkung der Stoffe einstellt und durch einen betäubenden Knall kund giebt, wobei der Löffel niedergeschlagen wird. Die bei der Verbrennung der Gemische aus Salpeter und brennbaren Körpern hervortretende Lichtentwicklung zeigt sich am glänzendsten bei der Entzündung der Weißfeuermassen, wozu man außer der bereits (S. 402.) angeführten noch verschiedene andere Vorschriften hat, wie z. B. auf 48 Th. Salpeter $13\frac{1}{4}$ Th. Schwefel und $7\frac{1}{4}$ Th. Schwefelantimon oder auf 75 Th. Salpeter 24 Th. Schwefel und 1 Th. Kohle oder auf 100 Th. Mehlpulver (das pulverige Gemenge für Schießpulver) 25 Th. Gußeisenspäne. — Anderweitig wird der Salpeter zur Darstellung der Salpetersäure, zum Färben des Goldes, zum Einpökeln des Fleisches und zu vielen anderen Zwecken benutzt.

Feuerwerkereien.

Das **kohlensaure Kali**, bekannter unter dem Namen **Pottasche**, ist das Produkt der Verbrennung organischer Körper, welche Kalium theils als pflanzensaure Salze, theils in einer besonderen Verbindungsweise enthalten; es macht den werthvollen und wirksamen Bestandtheil der Pflanzenasche aus. Um dieses Salz aus dieser, namentlich aus der Asche harter Hölzer (am reichsten daran ist die Asche des Kartoffelkrautes) zu gewinnen, wird sie in große Fässer, deren mehrere terrassenförmig über einander stehen, eingedrückt und das oberste Faß mit Wasser übergossen; dieses durchdringt die Asche, löst nebst mehreren anderen Salzen das kohlensaure Kali auf und läuft aus einer am Boden angebrachten Oeffnung nach dem zweiten mit Asche gefüllten Faß, wo es wiederum das darin befindliche kohlensaure Kali löst und nach dem dritten Faß läuft und so fort, bis es aus dem letzten Fasse als eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali zu Tage kommt; das letzte beim weiteren Auswaschen der Asche weniger salzige Theile enthaltende Wasser wird zum Auslaugen frischer Asche benutzt. Die concentrirtere Lösung wird in eisernen Pfannen zur Trockne verdunstet, wobei man wegen der vorhandenen organischen Substanzen

Kohlensaures Kali.

eine braune Salzmasse, die rohe Pottasche, erhält, welche in Flammöfen so lange calcinirt, d. h. unter Zutritt der Luft erhitzt wird, bis sie sich in eine feste, bläulich-weiße, mitunter auch grünliche Masse, in calcinirte Pottasche verwandelt hat, die nun ein wichtiger Handelsgegenstand ist und mit der Abnahme der Waldungen in civilisirten Ländern und dadurch bedingte Steigerung der Holzpreise gar nicht mehr mit Vortheil dargestellt werden kann und jetzt meist aus Rußland oder Nordamerika in den Handel kommt. Um die käufliche Pottasche behufs verschiedener Zwecke von den fremden Salzen zu befreien, wird sie mit ihrem gleichen Gewicht reinem Wasser vermischt und so lange unter öfterem Umrühren damit in Berührung gelassen, bis sie vollkommen aufgeweicht ist, worauf man das Ganze der Ruhe überläßt, nach dem Klären die Lösung abgießt und den Absatz auspreßt, die Flüssigkeit aber in einen blanken eisernen Kessel so weit eindampft, bis sich auf ihrer Oberfläche eine Salzhaut bildet. Man überläßt sie sodann der Abkühlung, wobei sich schwefelsaures Kali und Chlorkalium abscheiden, und dampft die von diesem abgegossene Flüssigkeit so oft ein, als diese Erscheinung noch stattfindet, bis man sie endlich zur staubigen Trockne verdunstet, wobei die gereinigte Pottasche als eine reine weiße Salzmasse hinterbleibt, die jedoch noch immer Spuren von fremden Salzen und auch von kieselsaurem Kali enthält, aber für alle technische Zwecke brauchbar ist. Will man vollkommen reines kohlensaures Kali darstellen, so hat man irgend ein pflanzensaures Kalisalz, welches aber keine Mineralsäure enthalten darf, in eisernen Tiegeln zu verkohlen und den Rückstand an der Luft zu calciniren, die Masse mit Wasser auszuziehen und die helle Lösung zur Trockne zu verdunsten; auf diese Weise stellt man es aus dem Weinstein, welcher saures weinsteinsaures Kali ist, oder aus essigsaurem, oxalsaurem Kali u. s. w. dar. Man erhält auch ein sehr reines kohlensaures Kali beim Verpuffen des Weinsteins mit Salpeter oder des Salpeters mit Kohle, wenn der Salpeter selbst rein ist. Es ist oft von Interesse, das kohlensaure Kali auf fremde Salze zu prüfen, wobei man auf folgende Weise verfährt: Die Lösung des Salzes wird mit

Reinigung.

Prüfung.

Salpetersäure schwach übersättigt und die in mehrere Probirgläser vertheilte Flüssigkeit mit Chlorbaryum auf schwefelsaure Salze, mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chloride und mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalksalze geprüft, wodurch in der Lösung der rohen Pottasche starke Niederschläge hervorgerufen werden, in der der gereinigten Pottasche aber nur Trübungen oder schwache Niederschläge entstehen dürfen; das Vorhandensein von Kieselerde wird durch Uebersäuern mit Salzsäure, Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne und Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser durch eine gallertartige Abscheidung erkannt. Hat man bei diesen Prüfungen die Erfahrung gemacht, daß eins oder mehrere fremde Salze in größerer Menge vorhanden sind, so muß man den Gehalt der Pottasche an einem kohlensauren Kali ermitteln, was auf die Weise geschieht, daß man die Pottasche fürerst der Glühhitze aussetzt, um alles angezogene Wasser zu entfernen und organische Stoffe zu zerstören, dann eine bestimmte Quantität derselben in Wasser löst und diese Auflösung mit einem schwachen Ueberschuß von Chlorbaryum vermischt, den entstehenden Niederschlag aber auswäscht, trocknet, schwach erhitzt und wiegt; 98,64 Th. des Niederschlages entsprechen 69,2 Th. kohlensaurem Kali. Gesetzt, man hätte aus 100 Granen Pottasche 130 Gran Niederschlag erhalten, so zeigt dieses an, daß die Pottasche 91,2 % kohlensaures Kali enthält, denn $98{,}64 : 69{,}2 = 130 : 91{,}2$. Hatte man aber in der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung der Pottasche durch Chlorbaryum einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erhalten, so wird auch bei dem obigen Verfahren schwefelsaurer Baryt mit gefällt; man muß dann entweder den gewogenen Niederschlag mit mäßig verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme behandeln, bis sich nichts mehr löst und den ungelösten Theil nach dem Auswaschen, Trocknen, Erhitzen und Wiegen von der Gewichtsmasse des ganzen Niederschlages abziehen, oder man neutralisirt die wässerige Lösung einer gleichen Quantität geglühter Pottasche mit Salzsäure und fällt dann mit Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt aus und ermittelt nach dem Auswaschen u. s. w. dessen Gewichtsmenge. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die Bestimmung

des kohlensauren Kalis durch die Gewichtsmasse einer Säure, welche zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich ist, ermittelt; man verwendet hierzu gewöhnlich Schwefelsäure, verdünnt diese zuvor mit einer bestimmten Quantität Wasser zur Probesäure und gießt von dieser zu der Auflösung eine bestimmte Menge Pottasche in kleinen Portionen und zuletzt nur tropfenweise, bis eingetauchtes rothes Lakmus nicht mehr blau, blaues aber noch nicht roth gefärbt wird, worauf man die verbrauchte Säure dem Gewicht (oder auch dem Volumen) nach bestimmt; 49 Th. verbrauchtes Schwefelsäurehydrat entsprechen 69,2 Th. kohlensaurem Kali. Es ist aber bei Ausführung dieser Methode ganz unbedingt nothwendig, daß die Pottasche frei von Verbindungen ist, die bei der Berührung mit Säuren Gasarten geben, wie z. B. die Schwefelmetalle. Auch kann man noch einfacher die Pottasche in ihrer hellen wässerigen Lösung dadurch auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kali prüfen, daß man die Lösung und eine hinreichende Menge verdünnte Schwefelsäure jedes in einem besonderen und erstere in einem geräumigen Glas, aber beide zusammen auf einer Wagschale abwiegt und dann so viel Säure zu der Pottaschenlösung mit der Vorsicht, daß durch das Aufbrausen kein Ueberfließen stattfindet, setzt, bis diese eine deutlich saure Reaktion zeigt, worauf man das Glas mit der übersäuerten Flüssigkeit zur Entfernung der von dem Wasser gelösten Kohlensäure mit einem Uhrglase bedeckt an einen mäßig warmen Ort stellt und dann mit dem die Säure enthaltenden wiederum abwiegt; der Verlust besteht in Kohlensäure und 22 Th. derselben entsprechen 69,2 Th. kohlensaurem Kali. — Die gereinigte Pottasche oder das reine kohlensaure Kali schmeckt und reagirt immer deutlich alkalisch, ist weiß und pulverig, enthält im ausgetrockneten Zustand kein Krystallwasser, besteht aus gleichen Mischungsgewichten Kali und Kohlensäure (KO, CO_2), zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und löst sich leicht in Wasser; es entzieht schwächerem Weingeist das Wasser und wird deßhalb zum Entwässern desselben, besonders desjenigen, welcher durch Rectification nicht weiter entwässert werden kann, benutzt. Die Pottasche wird ferner

Eigenschaften.

Anwendung.

zur Bereitung des Blutlaugensalzes, zum Niederschlagen verschiedener Metalloxyde bei der Farbenbereitung, bei der Glasfabrikation, als Schmelzmittel für die Töpferwaarenglasur, als Zusatz für Gebäcke (um diese durch die Kohlensäure, welche sich bei Gegenwart einer Säure entwickelt, recht locker zu machen), als Abstumpfungsmittel für saure Biere u. s. w., aber auch bei der Bleicherei der Leinwand benutzt, so wie überhaupt ihre Anwendung häufig mit der des ätzenden Kalis zusammenfällt; auch dient sie zur Darstellung des Kaliums, indem man sie mit Kohle vermengt einer heftigen bis zum Weißglühen gesteigerten Temperatur in eisernen Retorten aussetzt. Wird sie in eine Atmosphäre von Kohlensäure gebracht oder durch eine Lösung derselben Kohlensäuregas geleitet, so nimmt sie nach und nach so viel davon auf, als sie bereits enthält, und verwandelt sich in saures kohlensaures Kali, welches mit Wasser ($KO, 2\,CO_2, HO$) in wasserhellen, geraden rhomboidischen, luftbeständigen Säulen krystallisirt, gegen Pflanzenfarben sich indifferent verhält und einen milden salzigen, kaum alkalischen Geschmack besitzt und sich schwieriger (in 4 Th.) in Wasser löst; die wässerige Lösung entläßt beim Sieden $\frac{1}{4}$ Kohlensäure und beim Erkalten krystallisirt anderthalb kohlensaures Kali ($2\,KO, 3\,CO_2$) in zerfließlichen, stark alkalisch schmeckenden Krystallen; beide Salze geben beim Glühen $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ Kohlensäure aus und verwandeln sich in das gewöhnliche kohlensaure Kali.

Saures kohlensaures Kali.

Oxalsaures Kali.

Oxalsaures Kali kommt als saures Salz ($KO, 2\,C_2O_3, 3\,HO$) in mehreren Pflanzen, namentlich in Oxalis Acetosella und Corniculata und Rumex Acetosa vor und wurde früher aus diesen unter dem Namen Sauerkleesalz (Oxalium) abgeschieden, wird aber jetzt durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Oxalsäure und Vermischen der neutralen Flüssigkeit mit der der verbrauchten Säure gleichen Menge Oxalsäure dargestellt und krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen; es ist wenig in Wasser löslich und wird jetzt nur noch als Reagens und zum Entfernen der Tintenflecken aus Linnenzeug, Holz und dergl. benutzt.

Unterchlorigsaures Kali (KO, ClO) und chlorsaures Kali (KO, ClO_5) sind bereits S. 293 und 299. nach ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften beschrieben worden.

Schwefelsaures Kali.

Schwefelsaures Kali wird häufig bei chemischen Processen, wie z. B. bei der Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter als Nebenprodukt gewonnen; es krystallisirt in wasserfreien, kleinen, farblosen, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, welche gewöhnlich in ziemlich festen Rinden zusammensitzen und ist schwierig in Wasser auflöslich. Beim Schmelzen mit Kohle giebt es Schwefelkalium ($KO, SO_3 + 2\,C = KS + 2\,CO_2$) und wird hierauf, aber auch bei der Darstellung des Alauns und bei der Glasfabrikation benutzt. Wird es zu gleichen Mischungsgewichten mit Schwefelsäure vermischt, so verwandelt es sich beim Verdampfen und Erhitzen bis zur schwachen Rothglühhitze in saures schwefelsaures Kali, welches auch bei der rationellen Bereitungsweise der Salpetersäure als Nebenprodukt gewonnen wird und aus der concentrirten wässerigen Lösung in wasserhaltigen ($KO, 2\,SO_3, HO$) Prismen krystallisirt.

Saures schwefelsaures Kali.

Kieselsaures Kali ist (S. 435 ff.) nach seiner Darstellung u. s. w. beschrieben.

Verhalten des Kalis gegen organische Körper:

Die ungemein basische Natur des Aetzkalis zeigt sich besonders in seinem Verhalten gegen viele organische Verbindungen, indem sie dieselben bei gewöhnlicher oder in erhöhter Temperatur bestimmt, in neue zu zerfallen; schon in der wässerigen Lösung wirkt es auf die Haut und andere thierische Stoffe zerstörend und selbst in sehr verdünntem Zustand verursacht es noch, auf die Haut gebracht, das Gefühl von Fettigkeit, namentlich beim Reiben zwischen den Fingern. Eine der nutzbarsten Zersetzungen führt das Kali gegen diejenige Klasse von organischen Verbindungen aus, die man unter festen und flüssigen Fettarten zusammenfaßt. Kommt die Lösung des Aetzkalis hiermit in Berührung bei

gegen Fette und Oele.

gewöhnlicher, bei den meisten aber erst in erhöhter Temperatur, so bestimmt sie einen Theil der Bestandtheile jener zu neuen Verbindungen zusammen zu treten, welche im Allgemeinen Fettsäuren genannt werden und sich mit dem Kali verbinden; der andere Theil der Bestandtheile der Fettarten bildet aber ebenfalls einen neuen Körper, welcher wegen seines süßen Geschmackes Oelsüß genannt wird. Diese Zersetzung und Umbildung der Fettarten macht einen bedeutenden Erwerbszweig, nemlich den der Seifensiederei aus. Man verfährt bei der Bereitung der gewöhnlichen Hausseife im Allgemeinen auf zweierlei Weise, indem man entweder sogleich eine Natronseife oder diese aus einer Kaliseife macht. Das letztere Verfahren ist das ältere und wird jetzt nur noch da mit gutem Erfolg ausgeführt, wo gute, kalireiche Holzasche billig zu beschaffen ist; diese wird auf die (S. 444 f.) angeführte Weise durch Vermischen mit gebranntem Kalk und Auslaugen mit Wasser in Aetzkalilösung, welche auch wegen ihrer hauptsächlichsten Anwendung Seifensiederlauge genannt wird, verwandelt, hierauf in eisernen Kesseln bis zum Sieden erhitzt und sogleich mit der ganzen Menge Fett oder Oel vermischt, worauf man das Erhitzen bei mäßigem Aufwallen der Flüssigkeit und unter von Zeit zu Zeit stattfindendem Zusatz von neuer schwächerer Seifensiederlauge so lange fortsetzt, bis sich das Fett oder Oel in eine zähe, leimartige Substanz verwandelt hat, welche der Seifenleim genannt wird. Ist die Verseifung so weit vorgeschritten, so wird der aus fettsaurem Kali bestehende Seifenleim durch Kochsalz zersetzt, was man im gemeinen Leben das Aussalzen nennt; der Seifenleim nimmt dabei ein ganz anderes Ansehen an, verliert seine leimige Beschaffenheit und greift sich zwar weich, aber durchaus nicht fettig an; er ist in fettsaures Natron, in Natronseife verwandelt, indem das Natrium des Kochsalzes sich auf Kosten des Kalis oxydirt und mit den Fettsäuren verbunden hat, das entsauerstoffte Kali aber zu dem Chlor des Kochsalzes getreten ist, was sich durch nachstehendes Bild versinnlichen läßt:

Seifensiederei.

Seifenleim

Kali	+	Fettsäuren
Kalium + Sauerstoff		
Chlor	+	Natrium

Chlorkalium. — fettsaures Natron.

Kochsalz.

Es ist also die Umwandlung des Seifenleims in Natronseife ein Proceß der doppelten Wahlverwandtschaft und ganz analog der Zersetzung gewöhnlicher Salze. Die Natronseife scheidet sich auf der Oberfläche der nun Chlorkalium enthaltenden Flüssigkeit ab; um sie gehörig fest und möglichst weiß zu machen, wird sie einige Male mit einer schwächeren Seifensiederlauge aufgekocht und ausgesalzen, d. h. durch einen Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung aus der Flüssigkeit bestimmt. In neuerer Zeit, wo sich an vielen Orten ein Mangel an Holz als Feuermaterial und demnach auch ein Mangel an Asche eingestellt hat, ist diese alte, schon den alten Germanen und Galliern bekannte Methode durch die Anwendung des Natrons zum großen Theil verdrängt worden; man kocht die Fette oder Oele mit der ätzenden Natronlauge, wie sie durch Erhitzen des in Wasser gelösten kohlensauren Natrons mit gelöschtem Kalk erhalten wird, so lange, bis die fettige Beschaffenheit verschwunden ist und salzt dann die Seife aus, d. h. man setzt eine Quantität Kochsalz zu der Flüssigkeit, wodurch die gebildete Natronseife die Auflöslichkeit in derselben verliert. Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Seife wird dann in durchlöcherte, mit grober Leinwand ausgelegte Kästen zur Abkühlung und zum Abtröpfeln der eingeschlossenen Salzlauge gebracht und nach dem Hartwerden in lange viereckige Stäbe, in sog. Riegel zerschnitten, um durch Aufstellen an einem luftigen Ort vollkommen ausgetrocknet zu werden. Man hat über den Seifenbildungsproceß zweierlei Ansichten; nach der einen, der älteren, sind die näheren Bestandtheile der Fettarten (Elain, Margarin und Stearin) als salzartige, den Aetherarten entsprechenden Verbindungen von einer Fettsäure (Elain-

Erklärung.

säure, Margarinsäure oder Stearinsäure) mit einem organischen Oxyd (Glyceryloxyd), welche bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien zersetzt werden, indem sich fettsaures Alkali bildet und das Glyceryloxyd im Moment seines Freiwerdens Wasser aufnimmt und als Glyceryloxydhydrat oder Oelsüß in dem vorhandenen Wasser gelöst bleibt. Denken wir uns z. B. reines Stearin ($=C_{74}H_{70}O_7$) dem Verseifungsproceß bei Gegenwart von Wasser unterworfen, so läßt sich derselbe durch $C_{74}H_{70}O_7 + KO, 4\,HO = C_{68}H_{66}O_5, KO + C_6H_7O_5, HO$ ausdrücken und wir haben dann ein vollkommenes Analogon in der Zersetzung der Aetherarten, welche Verbindungen von Aethyloxyd und einer Sauerstoffsäure sind und bei der Einwirkung von Kali das entsprechende Kalisalz, aber nicht Aethyloxyd (einfachen Aether), sondern Aethyloxydhydrat (Weingeist) geben; nach einer neueren Ansicht ist in den näheren Bestandtheilen der Fettarten ein anderes organisches Oxyd, Lipyloxyd (C_3H_2O), mit der Fettsäure zu einem basischen Salze (z. B. das Stearin $C_{74}H_{70}O_7 = 2\,C_3H_2O + C_{68}H_{66}O_5$) verbunden und dieses Oxyd wird erst durch die Aufnahme von Wasser in Oelsüß ($2\,C_3H_2O + 3\,HO = C_6H_7O_5$) verwandelt; die ältere Ansicht ist zwar weit einfacher als die neuere, hat aber die Thatsache gegen sich, daß es nicht gelingen wollte, aus Oelsüß und Fettsäure ein neutrales Fett zusammen zu setzen.

Oxalsäurebildung.

Eine andere Zersetzung zeigt das Kalihydrat beim Schmelzen mit stickstofffreien organischen Verbindungen, indem diese immer mit Bildung von Oxalsäure (oder auch mit Bildung von Essigsäure und Humussäure) verbunden ist; es wird hierbei zugleich das Hydratwasser des ätzenden Kalis (oder Natrons) zersetzt und Wasserstoff abgeschieden; so giebt Papier mit Kalihydrat geschmolzen Oxalsäure, die Weinsteinsäure aber zugleich Essigsäure.

Verhalten gegen stickstoffhaltige organische Verbindungen.

Sehr interessante Zersetzungsprodukte giebt das Kalihydrat mit stickstoffhaltigen organischen Körpern; so entstehen aus Amygdalin ($C_{40}H_{27}NO_{22}$) beim Kochen mit wäs-

seriger Kalilauge Ammoniak und Amygdalinsäure ($C_{40}H_{27}NO_{22} + 2HO = H_3N + C_{40}H_{26}O_{24}$); vielfältigere Zersetzungsprodukte giebt das Protein ($C_{40}H_{31}N_5O_{12}$) unter Aufnahme von Wasser, denn es entstehen aus

$$\begin{array}{l}
\phantom{\text{und }}2\,C_{40}H_{31}N_5O_{12} \\
\text{und }9\;\;\; H \;\;\; O \\
\hline
= C_{80}H_{71}N_{10}O_{31}
\end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
C_{24}H_{24}N_2O_8 & \text{Leucin} \\
C_{26}H_{16}N_2O_{10} & \text{Erythroprotid} \\
C_{26}H_{18}N_2O_8 & \text{Protid} \\
\phantom{C_{26}}H_{12}N_4 & = 4H_3N\text{(Ammoniak)} \\
C_2\;H\;\;\;\;\;\;\;O_3 & \text{Ameisensäure} \\
C_2\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;O_4 & = 2CO_2\text{(Kohlensäure)} \\
\hline
C_{80}H_{71}N_{10}O_{33}. &
\end{array}$$

Gewöhnliche Verwendung der Kalilauge.

Die Kalilauge wird beim Bleichen des Flachses oder der Leinwand benutzt, um diese von den durch das Entschlichten nicht weggenommenen fremden, so wie auch von den dabei niedergeschlagenen Stoffen zu befreien; was das Bäuchen genannt und oft mit abwechselnder Bleiche wiederholt wird. Auch dient sie bekanntlich zum Reinigen der Kleidungsstücke von fettigen Stoffen, wenn jene nicht thierischen Ursprunges sind; ist dieses der Fall, wie z. B. bei Wollenzeugen, so greift die Lauge je nach ihrer Concentration mehr oder weniger zersetzend auf die thierische Faser ein. Aber eine solche theilweise Zersetzung bezweckt man bei der Bereitung wollener Tücher, jedoch mit Vorsicht, und die Kalilauge dient hierbei, um die einzelnen Fäden gleichsam zu einem Ganzen zu vereinigen, was man das Filzen nennt; gewöhnlich wird aber das vollständige Filzen nicht durch Kalilauge, sondern nach der ersten Einwirkung durch Seife, was das Walken genannt und hierdurch das feinere Tuch in der Walke gehoben wird, ausgeführt.

Kaliumhaloidsalze.

Das Kalium kann sich unmittelbar mit Cyan, den Salz-, Kies- und Erzzeugern und unter Feuererscheinung,

aber auch auf mittelbare Weise verbinden und letzterer Weg wird immer eingeschlagen, wenn man eine der Verbindungen darstellen will. Die wichtigsten derselben sind:

Cyankalium. Cyankalium (KCy) ist nur wegen seiner Verbindung mit Cyaneisen als Blutlaugensalz (s. S. 270.) von allgemeinerem Interesse und wird auf die Weise erhalten, daß man trockenes und gepulvertes Blutlaugensalz in einem bedeckten Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, die erkaltete Masse mit kaltem Wasser auszieht und die Lösung rasch verdunstet; es ist bei Abschluß der Luft in der Weißglühhitze nicht zersetzbar, wird aber in der Lösung schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Chlorkalium. Chlorkalium (KCl) wird bei verschiedenen technisch-chemischen Operationen z. B. beim Seifensieden als Nebenprodukt gewonnen und kommt auch im Meerwasser vor, krystallisirt in wasserfreien Würfeln, ist schmelzbar und in hoher Temperatur flüchtig und löst sich in Wasser, weniger in Weingeist. Die Lösung in Wasser ist mit einer starken Temperaturerniedrigung verbunden und man benutzt jetzt häufig das Chlorkalium zur Erzeugung künstlicher Kälte, zu welchem Zwecke 6 Th. desselben mit 3 Th. Salmiak und 1 Th. Salpeter in der vierfachen Menge Wasser gelöst und hierbei eine Temperatur von — 12° erzielt wird; später kann man das Salzgemische durch Verdunsten des Wassers wieder isoliren und von Neuem zu gleichem Zweck verwenden.

Jodkalium. Jodkalium (KI) kann auf mannichfaltige Weise, am leichtesten durch Lösen von Jod in Kalilauge, Verdunsten und Glühen des Rückstandes erhalten werden und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in Würfeln oder vierseitigen Prismen, welche sehr leicht an der Luft zerfließen; es wird nur therapeutisch und als Reagens benutzt, ist aber auch zur Darstellung schöner Metallfarben, wie des Jodquecksilbers oder Jodbleis, brauchbar.

Schwefelkalium. Das Kalium kann sich mit dem Schwefel in 5 ver-

schiedenen Verhältnissen verbinden; wird schwefelsaures Kali mit Kohle geglüht, so erhält man Einfach-Schwefelkalium ($KO, SO_3 + 2C = 2CO_2 + KS$) als eine dunkelrothe krystallinische Masse, welche mit Wasser eine farblose, an der Luft gelb werdende Lösung giebt, die bei der Vermischung mit Säuren nur Schwefelwasserstoff entwickelt. Wird saures schwefelsaures Kali mit Kohle geglüht, so erhält man Doppelt-Schwefelkalium ($2KO, 2SO_3 + 7C = 7CO_2 + 2KS_2$) als eine orangenfarbene, nicht krystallisirbare und in Wasser mit gelblicher Farbe lösliche Masse; wird über glühendes kohlensaures Kali Schwefelkohlenstoffdampf geleitet, so bildet sich Dreifach-Schwefelkalium ($2KO, CO_2 + 3CS_2 = 2KS_3 + 4CO$), welches leberfarben und in der Hitze schwarz ist; wird der Schwefelkohlenstoffdampf über erhitztes schwefelsaures Kali geleitet, so entsteht Vierfach-Schwefelkalium und wird eine dieser Verbindungen mit Schwefel und Wasser gekocht, so bildet sich die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums, das Fünffach-Schwefelkalium. Alle diese Verbindungen geben, wie das Einfach-Schwefelkalium, bei der Berührung mit Säuren Schwefelwasserstoffgas aus, lassen aber auch denjenigen Theil Schwefel, welchen sie mehr, als zur Bildung des Schwefelwasserstoffes nöthig ist, enthalten, als ein weißlich-gelbes Pulver fallen. Das Dreifach- und Fünffach-Schwefelkalium werden auch durch Zusammenschmelzen von 100 Th. kohlensaurem Kali mit 58 oder 100 Th. Schwefelpulver dargestellt und enthalten dann schwefelsaures Kali beigemischt; diese Verbindungen werden wegen ihrer leberartigen Farbe Schwefelleber benannt; diese wird medicinisch theils innerlich, theils äußerlich angewendet und zur Darstellung der Schwefelmilch, als eudiometrische Substanz u. s. w. benutzt.

Natrium. Ganz auf dieselbe Weise, wie aus kohlensaurem Kali durch Kalk und Wasser, Verdunsten der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes mit Eisen, erhält man aus dem kohlensauren Natron ein dem Kalium ähnliches Metall, das Natrium, welches etwas schwerer als das Kalium (spec.

Gewicht = 0,972) ist, sonst sich ihm aber sehr ähnlich verhält. Es findet sich zum Theil oxydirt und mit Säuren verbunden, besonders aber mit Chlor verbunden (als Steinsalz, Soolensalz, Meersalz u. s. w.) in großen Massen im Mineralreich vor. Das Natrium hat nach dem Kalium die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff und verbrennt beim Erhitzen in atmosphärischer Luft zu Natriumoxyd, welches auf 22,97 Th. Natrium 8 Th. Sauerstoff enthält, also NaO ist und gewöhnlich Natron genannt wird. Dieses hat, wie das Kali, eine große Anziehungskraft zum Wasser und verwandelt sich in Natriumoxydhydrat oder Natronhydrat (NaO,Aq.), welches man experimentell auf die Weise darstellen kann, daß man Natrium auf Wasser wirft, wobei dieses nach und nach unter heftiger Bewegung, aber selten unter Lichtentwicklung, oxydirt wird und sich in dem Wasser löst, diesem eine deutliche alkalische Reaktion mittheilend. Im Großen stellt man das Natronhydrat ganz auf dieselbe Weise wie das Kalihydrat dar, indem man kohlensaures Natron mit Wasser und Aetzkalk kocht und die helle Flüssigkeit entweder bis zu einem gewissen Punkt oder gänzlich eindampft und den Rückstand der Schmelzung unterwirft. Es hat dieselben Eigenschaften und Anwendung, wie das Aetzkali, zeichnet sich aber vor diesem dadurch aus, daß man es reiner darstellen und mit einer geringeren Quantität (mit 39,97 Natronhydrat ebensoviel als mit 56,2 Kalihydrat) dasselbe ausrichten kann; auch giebt es bei der Verseifung sogleich harte Seifen; es wird deßhalb und wegen seines billigeren Preises jetzt fast immer da angewendet, wo man früher Aetzkali benutzte. Es kommt jetzt auch häufig Aetznatronlauge im Handel vor, die man aber immer einer genauen Prüfung unterwerfen muß, da dieselbe nicht selten mit Schwefelnatrium verunreinigt ist und man deßhalb sowohl bei der Bestimmung des spec. Gewichtes als auch bei der Sättigung mit Säuren ein falsches Resultat erhalten würde. Man hat deßhalb fürerst die Natronlauge mit einer verdünnten Säure zu vermischen und wahrzunehmen, ob sich hierbei eine Gasart entwickelt, die, wenn sie keinen auffallenden Geruch hat, Kohlensäure

Natriumoxyd.

Natronhydrat.

Darstellung.

Prüfung.

ist und dann eine nicht gehörige Behandlung mit Aetzkalk oder eine schlechte Aufbewahrung anzeigt; entwickelt sich aber beim Vermischen mit einer Säure Schwefelwasserstoff, so enthält die Natronlauge Schwefelnatrium, dessen Menge, wenn die Gasentwicklung reichlich ist, zuvor bestimmt werden muß. Zu diesem Behuf vermischt man fürerst eine abgewogene Quantität Aetznatronlauge mit der hinreichenden Menge einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch ein gemischter Niederschlag von Schwefelkupfer und Kupferoxydhydrat entsteht und letzteres durch Vermischen der Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure wieder gelöst wird, das Schwefelkupfer aber ungelöst bleibt und schnell ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird; 47,73 Th. Schwefelkupfer entsprechen 30,97 Th. Natron oder 39,97 Th. Natronhydrat. Eine gleiche Quantität Natronlauge wird mit Schwefelsäurehydrat, welches zuvor mit Wasser vermischt und dem Gewicht (oder Volumen) nach bestimmt worden ist, genau neutralisirt und dann die Menge der verbrauchten Säure ermittelt; 49 Th. verbrauchtes Schwefelsäurehydrat zeigen 30,97 Natron oder 39,97 Th. Natronhydrat (und 38,97 Th. Schwefelnatrium) an. Hat man z. B. in 100 Granen Natronlauge durch schwefelsaures Kupferoxyd u. s. w. 20 Gran Schwefelkupfer erhalten und zur Sättigung anderer 100 Grane Lauge 50 Gran Schwefelsäurehydrat gebraucht, so würde letzteres 31,6 Gran Natron oder 40,75 Gran Natronhydrat entsprechen; von letzterem müßte aber wegen der im ersten Versuche gefundenen 20 Gran Schwefelkupfer 16,75 Gran abgezogen werden (denn 47,73 : 39,97 = 20 : 16,75) und man würde dann in der Lauge nur 24 Gran oder Procent Natronhydrat oder 18,6 Gran oder Procent wasserfreies Natron haben. Das Natron zieht an der Luft Kohlensäure an, wird aber dabei nicht, wie das Kalihydrat, flüssig, sondern bleibt fest; in Wasser und Weingeist löst es sich ebenfalls und es kann durch diesen auf dieselbe Weise wie das Kalihydrat gereinigt werden.

Natronsalze. Das Natron verhält sich gegen die Lösungen der Metalloxyde wie das Kali, nur hat es eine schwächere Ver-

wandtschaft zu den Säuren als dieses, und folgt ihm sogleich in der Verwandtschaftsreihe. Die Natronsalze unterscheiden sich von den ihnen ähnlichen Kalisalzen dadurch, daß sie meist mit großen Quantitäten Wasser krystallisiren und dieses gewöhnlich schon an trockner Luft verlieren, wobei sie zu einem weißen Pulver zerfallen. Aus ihren Auflösungen wird die Basis nicht durch schwefelsaure Thonerde, Weinsteinsäure, Kohlenstickstoffsäure oder Platinchlorid, überhaupt aber nur durch antimonsaures Kali gefällt. Die wichtigsten Natronsalze sind:

Salpetersaures Natron.

Das salpetersaure Natron findet sich als ein unerschöpflicher Vorrath in der Provinz Atacama in Südamerika und kommt daher als Südsee- oder Chilisalpeter in den Handel, könnte aber auch bei Mangel desselben aus der Erde der Salpeterplantagen ganz auf dieselbe Weise gewonnen werden, wie der Kalisalpeter (s. S. 447 f.), wenn man die Zersetzung der rohen Lauge mit kohlensaurem Natron ausführen würde. Das natürlich vorkommende Salz enthält immer fremde Salze, wie schwefelsaures Natron, Kochsalz u. s. w., und muß von denselben durch wiederholtes Lösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt werden. Ein Rückhalt von schwefelsaurem Natron läßt sich leicht durch Chlorbaryum und ein Gehalt an Kochsalz eben so leicht durch salpetersaures Silberoxyd an dem entstehenden Niederschlag erkennen. Das salpetersaure Natron krystallisirt in wasserfreien, stumpfen Rhomboëdern, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen und das Licht doppelt brechen; es löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser. Das salpetersaure Natron wird zur Bereitung des Kalisalpeters und des kohlensauren Natron benutzt, indem man es in der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Kali vermischt, wobei durch doppelte Wahlverwandtschaft einerseits salpetersaures Kali, anderseits kohlensaures Natron entsteht, wie nachstehendes Bild zeigt:

Salpetersaures Natron

Kohlensaures Natron. { Natron + Salpetersäure } Salpetersaures Kali.
{ Kohlensäure + Kali }

Kohlensaures Kali.

Außerdem wird es jetzt auch häufig zur Bereitung der Salpetersäure und (hierbei als Nebenprodukt) des schwefelsauren Natrons, zum Einsalzen und in der Feuerwerkerei benutzt und würde überhaupt das salpetersaure Kali in der technischen Anwendung gänzlich verdrängen, wenn es zur Bereitung des Schießpulvers eben so tauglich wäre. Leider hat aber das aus Chilisalpeter bereitete Schießpulver zwei üble Eigenschaften, indem es an der Luft feucht wird und viel langsamer abbrennt, wodurch die Kraft desselben sehr vermindert wird; letztere Eigenschaft macht es aber sehr passend für Feuerwerkermassen, die aber ebenfalls gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden müssen.

Kohlensaures Natron.

Das kohlensaure Natron kann, wie die Pottasche aus der Asche der Landpflanzen, aus der Asche verschiedener Seestrandgewächse gewonnen werden, indem ein großer Theil dieser Pflanzen Natriumverbindungen enthält, welche beim Einäschern in kohlensaures, schwefelsaures Natron, Schwefelnatrium u. s. w. verwandelt werden und in ihrer Gesammtheit eine graue oder schwarze Masse darstellen, welche Soda oder Barille genannt wird und früher zur Bereitung des kohlensauren Natrons, welches deßhalb auch Sodasalz genannt wurde, diente; sie enthält jedoch nur wenig kohlensaures Natron, ist jetzt in dieser Beziehung durch ein Kunstprodukt verdrängt worden und wird nur noch zur Ausziehung des Jodes benutzt. Die künstliche Bildung der Soda ist ein wichtiger Zweig der technischen Chemie und wird in vielen Fabriken ausgeführt. Es sind verschiedene Methoden zur Darstellung der Soda vorgeschlagen worden, bis jetzt hat sich aber nur diejenige als eine praktische und vortheilhafte herausgestellt, nach welcher Glaubersalz mit Kalkstein und

Darstellung.

Kohle bei hoher Temperatur in Berührung gesetzt wird. Es wird nemlich ein Gemenge aus gleichen Theilen von trocknem schwefelsaurem Natron und von fein gepulvertem thonfreiem Kalkstein (kohlensaurem Kalk) mit $\frac{2}{5}$ Kohlenpulver in einem Calcinirofen einer mäßigen Rothglühhitze ausgesetzt und alle viertel Stunden umgerührt, bis die Masse dickflüssig und teigartig ist; es entwickeln sich hierbei Kohlenoxyd- und Schwefelwasserstoffgas, welche beim Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffgases zu Kohlensäure, schwefeliger Säure und Wasser verbrennen. Die Masse wird von diesem Zeitpunkt an so lange umgerührt, bis die Gasentwicklung aufhört und sie in einem gleichmäßigen Fluß ist, worauf sie aus dem Ofen genommen und dieser sogleich mit einem frischen Gemenge gefüllt wird. In diesem Proceß wirkt die Kohle auf das Glaubersalz desoxydirend und verwandelt es in Schwefelnatrium ($NaO, SO_3 + 4\,C = NaS + 4\,CO$), welches durch den vorhandenen kohlensauren Kalk sogleich zersetzt wird, indem sich einerseits Schwefelcalcium, anderseits kohlensaures Natron ($CaO, CO_2 + NaS = NaO, CO_2 + CaS$) bildet; dieses bleibt mit dem Schwefelcalcium, etwas unzersetztem Glaubersalz, Schwefelnatrium, ätzendem Kalk und überflüssiger Kohle vermengt und stellt die künstliche rohe Soda als eine graue, feste Masse dar. Um sie zu reinigen, d. h. das kohlensaure Natron zu isoliren, wird sie noch heiß durch Wasser abgekühlt, wobei sie in Stücke zerfällt, hierauf auf Mühlwerken vollkommen zerkleinert und dann in terrassenförmig aufgestellten Laugenfässern wie die Pottasche (s. S. 453.) ausgelaugt, wozu aber möglichst kaltes Wasser verwendet werden muß, da bei erhöhter Temperatur Schwefelcalcium und kohlensaures Natron wieder in Wechselwirkung treten und dabei kohlensaurer Kalk und Schwefelnatrium entstehen. Die Auflösung wird endlich entweder zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht, oder nur bis zum Krystallisationspunkt verdampft und der Abkühlung überlassen, das krystallisirte Salz aber durch nochmaliges Lösen in heißem Wasser und Abkühlen gereinigt.

Reinigung.

Eigenschaften.

Das kohlensaure Natron nimmt, wie die meisten übri-

gen Natronsalze, beim Krystallisiren viel Wasser auf und stellt farblose, durchsichtige Rhomboëder mit 62,75% Krystallwasser (NaO, CO_2, 10 Aq.) dar; zuweilen krystallisirt es auch in rechtwinkligen, vierseitigen Säulen mit 57,4% Krystallwasser (NaO, CO_2, 7,5 Aq.) und aus einer sehr concentrirten Lösung schießt es bei 30° in vierseitigen Tafeln mit 45,57° Wasser (NaO, CO_2, 5 Aq.) an; es ist für den Fabrikanten von großer Wichtigkeit, bei dem Krystallisiren des kohlensauren Natrons auf die entstehenden Formen zu achten, damit er nicht statt des wasserreicheren gewöhnlichen Salzes ein wasserärmeres und deßhalb werthvolleres verkaufe. Hingegen hat aber der Consument darauf zu sehen, daß er ein möglichst wasserarmes oder vollkommen wasserleeres Salz beziehe, indem er bei dem krystallisirten Salze für eine große Quantität Wasser Fracht zu zahlen hat und es dadurch vertheuert wird. Das Wasser ist übrigens in dem kohlensauren Natron nicht fest gebunden, indem es dasselbe schon an trockner warmer Luft nach und nach gänzlich entläßt und die Krystalle hierbei zu einem blendend weißen Pulver zerfallen; beim Erhitzen schmilzt das krystallisirte Salz fürerst in dem Krystallwasser, wird später fest und schmilzt dann erst wieder bei einer hohen Temperatur.

Prüfung. Die Prüfung des kohlensauren Natrons ist der des kohlensauren Kali analog; bei vollkommen ausgebildeter Krystallisation kann sich die Prüfung nur auf geringe, keinen störenden Einfluß ausübende Mengen fremder Salze und auf die Bestimmung des Wassergehaltes beziehen, welcher letzterer sich leicht dadurch ermitteln läßt, daß man eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Salzes auf einer Untertasse so lange an einem warmen Ort stehen läßt oder dieselbe in einer Schale erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, wobei man das verdunstende Wasser leicht noch daran erkennt, daß eine über das erhitzte Salz gehaltene kalte Platte mit Wasserdunst beschlägt. Ist hingegen das kohlensaure Natron durch gänzliches Verdunsten des wässerigen Auszuges der rohen Soda in den festen Zustand übergeführt worden, so sind immer mehr oder minder große Mengen anderer Natronsalze, wie unterschwefeligsaures,

schwefeligsaures und schwefelsaures Natron, so wie auch Schwefelnatrium beigemischt, welche den Werth des Präparates wesentlich herabsetzen können. Um dann zu einem genauen Resultat über die Menge des vorhandenen kohlensauren Natrons zu gelangen, wenn man dieselbe durch Sättigen mit einer Säure bestimmen will, muß man zuvor die beigemischten Salze in einen Zustand überführen, daß sie nicht durch Säuren zersetzt werden. Dieses geschieht dadurch, daß man die zuvor genau abgewogene Menge des eingedampften Salzes in einer Schale an der Luft unter Umrühren so lange glüht, bis keine Gewichtsvermehrung mehr stattfindet; hierbei werden das unterschwefeligsaure und schwefeligsaure Natron und das Schwefelnatrium durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft vollkommen oxydirt und in schwefelsaures Natron verwandelt. Ist dieses bewerkstelligt, so wird der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäurehydrat, welches vorher gewogen und mit Wasser vermischt ist, genau neutralisirt und die Menge der verbrauchten Säure bestimmt; 49 Th. Schwefelsäurehydrat entsprechen 52,97 Th. kohlensaurem oder 30,97 Th. reinem Natron.

Anwendung.

Das kohlensaure Natron wird jetzt zu allen Zwecken verwendet, wozu man früher kohlensaures Kali benutzte; es dient in der Seifensiederei, beim Bleichen, in der Färberei und Kattundruckerei, bei der Glasfabrikation u. s. w., auch als ein vorzügliches Fällungsmittel für die erdigen Alkalien, Erden und Metalloxyde; deßhalb macht es harte, d. h. Erdalkalisalze enthaltende Wässer brauchbar zum Waschen, wie bereits S. 125. angeführt worden ist.

Anderthalb kohlensaures Natron.

Das anderthalb kohlensaure Natron findet sich an mehreren Orten Aegyptens, Ungarns und Amerikas vor und hat die Veranlassung gegeben, daß das Natron, zum Unterschied von dem aus Pflanzen gewonnenen vegetabilischen Alkali (Kali), das mineralische Alkali genannt wurde. Das natürlich vorkommende Salz wird Tronasalz genannt; es bildet sich beim Kochen der Lösung des

sauren kohlensauren Natrons und krystallisirt beim Erkalten in luftbeständigen vierseitigen Pyramiden mit Wasser (2 NaO, 3 CO_2, 4 Aq.). Durch Glühen wird es in das gewöhnliche kohlensaure Natron verwandelt.

Doppelt kohlensaures Natron.

Das doppelt kohlensaure Natron bildet sich bei längerer Einwirkung von Kohlensäure auf festes oder gelöstes kohlensaures Natron; da es jetzt häufig zur Bereitung schäumender Getränke dient, so wird es im Großen dargestellt und man benutzt hierzu die Kohlensäure, welche im Processe der geistigen Gährung auftritt; diese wird in große Fässer geleitet, in welchen schichtweise auf Horden zerfallenes kohlensaures Natron ausgebreitet ist, welches so lange mit immer frisch zutretender Kohlensäure in Berührung bleibt, bis es seine alkalische Reaktion verloren hat. Bringt man eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron in ein geräumiges Gefäß, welches mit Kohlensäure angefüllt und locker verschlossen ist, so entsteht doppelt kohlensaures Natron in tafelförmigen Krystallen mit Wasser (NaO, 2 CO_2, Aq.); so kann man z. B. in einem Oxhoftfaß, welches mit Kohlensäure bei dem Processe der Gährung angefüllt worden ist, nahe 20 Pfund in Wasser gelöstes krystallisirtes kohlensaures Natron in das saure Salz verwandeln, ohne daß es nöthig wäre, neue Kohlensäure zuzuleiten. Die Verwendung des sauren kohlensauren Natron besteht vorzüglich in der zur Bereitung künstlicher Mineralwässer und schäumender Getränke; das künstliche Selterswasser stellt man auf die Weise dar, daß man einen Selterswasserkrug oder irgend ein anderes Gefäß von starker Masse und gleichem Rauminhalt mit einem frischen harten Brunnenwasser beinahe voll füllt, dann 100 Gran doppelt kohlensaures Natron und endlich mit Bereithaltung eines gut schließenden Korkes so viel geruchlose Salzsäure zusetzt, daß davon 80 Gran des Natronsalzes zersetzt und in Kochsalz ($NaO, 2CO_2 + HCl = NaCl + HO + 2CO_2$) verwandelt werden; die frei werdende Kohlensäure muß sich wegen des sogleich zu bewerkstelligenden Verschlusses des Kruges in dem Wasser lösen und ertheilt diesem den prickelnden, erfrischenden Geschmack des

Verwendung zu künstlichen Mineralwässern und schäumenden Getränken.

guten natürlichen Selterswassers. Sauren Weinen läßt sich leicht der saure Geschmack und die mit ihrem Genuß verbundenen üblen Folgen entziehen, wenn man eine Weinflasche voll derselben mit 1 Quentchen doppelt kohlensaurem Natron und 1 — 2 Loth Zuckerpulver vermischt; verschließt man die Flasche sogleich mit einem guten Korke und läßt sie unter öfterem Umschütteln bis zum Lösen der zugesetzten Stoffe, noch besser aber einige Stunden in einem kühlen Keller verschlossen, so wird man beim Oeffnen der Flaschen dieselbe Erscheinung wie bei dem der Champagnerweine wahrnehmen, nemlich einen Knall, ein Herausstoßen einer schäumigen Flüssigkeit und beim Ausgießen in Gläser das bekannte Moussiren oder Perlen der Flüssigkeit. Will man einen nicht sauren Wein in einen schäumenden verwandeln, so giebt man außer dem Natronsalz noch $\frac{2}{3}$ Quentchen Weinsteinsäure oder Citronensäure zu und verfährt wie zuvor. Schäumende Limonaden kann man schnell aus $1\frac{1}{2}$ Quentchen Natronsalz, $1\frac{1}{4}$ Quentchen Weinsteinsäure und 2 Loth Zucker auf $\frac{1}{2}$ Maaß Wasser darstellen. Diese schäumenden Limonaden sind besonders Reisenden zu empfehlen, welche an Orte kommen, wo sie schlechtes Wasser und andere schlechte Getränke vorfinden; es ist deßhalb zweckmäßig, wenigstens das doppelt kohlensaure Natron und die Weinsteinsäure in mehreren, die genannten Quantitäten enthaltenden Portionen auf Reisen mit sich zu führen. Da jedoch die Weinsteinsäure durch Anziehung von Feuchtigkeit nach und nach das Natronsalz zersetzt, so ist es zweckmäßiger, sie nicht zu vermischen, sondern das letztere in blaue, die Weinsteinsäure aber in weiße Papierkapseln zu geben. Durch das Freiwerden der Kohlensäure werden selbst solche Wässer, welche durch die Sommerwärme matt geworden sind, so weit abgekühlt, daß sie als erfrischendes Getränke dienen können.

Unterchlorigsaures Natron ist bereits S. 293. nach seiner Bereitung und Verwendung beschrieben.

Schwefelsaures Natron.

Das schwefelsaure Natron findet sich in mehreren Mineralwässern und wird in chemischen Fabriken und Labo-

ratorien häufig als ein Nebenprodukt gewonnen, wie z. B. bei der Bereitung des Salmiaks aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz, bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz durch Schwefelsäure u. s. w., auf den Salinen theils durch Ausziehung des Pfannensteins mit Wasser, theils aus den Mutterlaugen, in welchen es entweder bereits enthalten ist oder bei niedriger Temperatur aus vorhandener schwefelsaurer Magnesia und Chlornatrium ($MgO, SO_3 + NaCl = NaO, SO_3 + MgCl$) gebildet wird. In Schweden gewinnt man es auch durch Zersetzung der Mutterlaugen von Vitriolsiedereien (Anstalten zur Bereitung des schwefelsauren Eisenoxyduls) und vitriolhaltiger Grubenwässer mit Kochsalz. Es wird entweder sogleich weiter verwendet, wie z. B. zur Sodafabrikation, Glasfabrikation u. s. w. oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, wo es dann farblose, vier- und sechsseitige, wasserhaltige (NaO, SO_3 10 Aq.) Säulen von oft bedeutender Größe darstellt. Das schwefelsaure Natron kann aber, wie das kohlensaure Natron, mit einem anderen Wassergehalt krystallisiren, wenn man nemlich eine gesättigte Lösung bei 8 bis 12° der Krystallisation überläßt, wobei durchsichtige, vierseitige Säulen (NaO, SO_3 8 Aq.) entstehen; aus einer concentrirten Lösung krystallisirt es bei 33° sogar ganz wasserfrei in durchscheinenden, großen, geraden rhombischen Säulen, die an der Luft durch Aufnahme von Wasser undurchsichtig werden, während die wasserhaltigen Krystalle an trockner Luft verwittern, d. h. das Wasser entlassen, und zu einem weißen Pulver zerfallen. In Wasser löst sich das schwefelsaure Natron und die Löslichkeit desselben steigt mit Erhöhung der Temperatur bis zu 33°, von wo an sie wieder abnimmt.

Prüfung. Will man sich in einem Salzgemische, welches hauptsächlich aus schwefelsaurem Natron besteht, von der Menge desselben überzeugen, so hat man eine bestimmte Quantität desselben in Wasser zu lösen, dann die Lösung mit Salpetersäure zu prüfen, ob sie ein kohlensaures Salz enthält, in diesem Falle mit einer zur Zersetzung nöthigen Menge zu vermischen und endlich mit Chlorbaryum vollständig zu fällen, den schwefelsauren Baryt aber nach dem Auswaschen,

Trocknen und Erhitzen zu wiegen; 116,64 Th. entsprechen 70,97 Th. von wasserfreiem schwefelsaurem Natron. Es wird, außer den oben angeführten Fällen, auch bei der Fabrikation der Holzessigsäure (um den rohen holzessigsauren Kalk in holzessigsaures Natron zu verwandeln) und vielen andern technischen Zwecken, aber auch häufig therapeutisch benutzt; auch verursacht es in Verbindung mit anderen Salzen in Wasser gelöst eine bedeutende Temperaturerniedrigung; so kann man beim Lösen von 16 Th. krystallisirtem schwefelsaurem Natron, 11 Th. Salmiak und 10 Th. Salpeter in 32 Th. Wasser eine so starke Abkühlung veranlassen, daß in einem Gefäß befindliches Wasser beim Eintauchen in das Gemische erstarrt. Das schwefelsaure Natron ist am bekanntesten unter dem Namen Glaubersalz, so nach dem Entdecker benannt.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak.

Das phosphorsaure Natron findet sich mit phosphorsaurem Ammoniak zu einem Doppelsalz verbunden in dem Harn der Menschen und einiger Thiere; dieses Doppelsalz ist für die analytische Chemie von besonderem Interesse, indem es beim Erhitzen sein Ammoniak entläßt und zu einer farblosen Perle (daher auch die Bezeichnung Perlsalz) schmilzt; findet es hierbei basische Oxyde oder deren Salze vor, so werden jene von der freien Phosphorsäure gelöst und theilen der Perle verschiedene Farben mit, wodurch jene bei den Löthrohrversuchen qualitativ nachgewiesen werden können. Es ist auch vorgeschlagen worden, sich desselben zum Ueberziehen leicht feuerfangender Gegenstände zu bedienen, jedoch leistet das phosphorsaure Ammoniak, auf die (S. 262 ff.) angegebene Weise dargestellt, dieselben Dienste und ist weit wohlfeiler darzustellen. Es ist von geschichtlichem Interesse, indem aus diesem (jedoch unreinem) Doppelsalz zuerst der Phosphor dargestellt wurde.

Das borsaure Natron, bekannter als Borax, ist seiner Darstellung nach S. 433. beschrieben.

Ueber kieselsaures Natron vergl. m. S. 437. dessen Darstellung und Anwendung.

Natriumhaloidsalze.

Das Natrium verhält sich gegen die Salz-, Kies- und Erzzeuger ganz dem Kalium analog, indem es sich mit denselben unmittelbar verbinden kann und die Verbindungen, welche jedoch meist mittelbar dargestellt werden, immer den Kaliumverbindungen entsprechen; die wichtigsten derselben sind:

Chlornatrium.

Das Chlornatrium, welches in großen Massen in der Natur fertig gebildet vorkommt und ein ganz unentbehrliches Bedürfniß für Menschen und viele Thiere geworden ist, aber auch für viele Zweige der technischen Chemie die Grundlage bildet. Es ist bekannter unter dem Namen Kochsalz, kurzweg auch Salz genannt und hat die Veranlassung zur Benennung einer großen Klasse chemischer Verbindungen gegeben. Es findet sich in allen Theilen unserer Erde und zwar entweder in Wasser gelöst als Meerwasser und Salzquellen (Soolen benannt) oder fest als sog. Steinsalz, welches da, wo seinem Zutagebringen keine zu großen Schwierigkeiten entgegenstehen, bergmännisch gewonnen wird, wie z. B. in den bekannten großen Salzbergwerken zu Wieliczka in Galizien und zu Cordova in Spanien, welchen wahrscheinlich in einigen Jahren eins bei Artern in Thüringen zur Seite gestellt werden dürfte, da man daselbst durch vielfache Bohrversuche ein ungemein mächtiges und ausgebreitetes Steinsalzlager aufgefunden hat. Ist das Steinsalz rein, so wird es im gepulverten Zustande dem Handel und der Consumtion übergeben, während das unreine, wie z. B. der steinsalzhaltige sog. Salzthon ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation befördert wird.

Vorkommen.

Gewinnung.

Die Salzquellen oder Soolen sind theils künstliche, theils natürliche; die ersteren, welche erst in der neueren Zeit eingeführt worden sind, werden dadurch erzeugt, daß man an Orten, wo sich Steinsalzlager befinden, Bohrlöcher bis in diese einschlägt und Schicht- oder Quellwasser zuleitet, welches sich mit Chlornatrium mehr oder weniger sättigt und von Zeit zu Zeit durch Pumpen in die Siedpfannen geleitet wird. Die natürlichen Salzquellen sind solche koch-

salzhaltige Quellwässer, die auf ihrem Wege durch die äußere Erdschicht Steinsalzlager oder kochsalzhaltige Gesteine durchströmen und dabei größere oder geringere Quantitäten desselben aufnehmen. Sie enthalten mitunter so wenig Salz gelöst, daß sie in salzreichen Gegenden ganz unbenutzt bleiben oder nur zu Bädern benutzt werden; da jedoch, wo die Produktion des Salzes gewinnreich ist, werden selbst sehr schwache Quellen darauf benutzt. Man umgeht in diesen Fällen einen Theil der Verdampfung des überschüssigen Wassers durch das Gradiren. Das Wasser hat nemlich, wie aus der achten Vorlesung (S. 108.) bekannt ist, die Eigenschaft, auch bei niedrigeren Temperaturen, als zum Sieden erforderlich ist, zu verdampfen und zwar um so mehr, je mehr es mit der atmosphärischen Luft in Berührung und je bewegter diese ist. Diese Eigenschaft des Wassers benutzt man bei schwachen Salzquellen, um einen großen Theil des Wassers zu entfernen und dadurch eine bedeutende Ersparniß an Heizmaterial zu erzielen. Man pumpt das salzhaltige Wasser auf den höchsten Punkt eines besonders hierzu aufgeführten Gebäudes in ein daselbst befindliches Bassin und leitet es von hier aus durch Rinnen auf von Dornreiß gebaute, hohe, dem herrschenden Wind ausgesetzte Wände, wo es nun vielfach vertheilt von Reiß zu Reiß nach unten abläuft und dabei eine ungemeine Oberfläche der bewegten atmosphärischen Luft darbietet, wodurch ein großer Theil des Wassers verdampft. Diese Operation wird je nach dem Salzgehalt des Wassers, der Lage des Gradirwerkes (wie eine solche Anstalt genannt wird) und der Bewegung der atmosphärischen Luft zwei bis dreimal wiederholt und hierbei nicht nur der größte Theil des Wassers, sondern auch der in diesem gelöste kohlensaure und schwefelsaure Kalk, (welche sich beide als sog. Dornstein auf den Dornen absetzen und diese mit der Zeit so untauglich machen, daß sie durch neue ersetzt werden müssen) entfernt. Die so concentrirte und zum Theil gereinigte Salzlösung, welche gradirte Soole heißt, wird nun wie die sogleich sudwürdige Soole, sie mag künstlichen oder natürlichen Ursprungs sein, auf den eigentlichen Salzsiedereien (Salinen benannt), in großen,

Gradiren der Salzsoolen.

Salzsieden.

viereckigen, flachen Pfannen von Schmiedeeisen bei schwachem Feuer abgedampft, wobei sich der noch vorhandene schwefelsaure Kalk mit einem großen Theil des vorhandenen schwefelsauren Natrons am Boden der Pfannen als sog. Pfannenstein fest abscheidet, später aber das Kochsalz krystallisirt, welches mittels langer Krücken zum Ablaufen der Mutterlauge auf die Bordwände der Pfannen geschürft und von hier aus auf spitze Körbe, welche über den Pfannen hängen, gebracht wird, damit hier der letzte Rest der Mutterlauge ablaufen kann; man bringt es dann auf Horden ausgebreitet in die Trockenkammer. Die erhaltene Mutterlauge wird, wenn es die Gelegenheit darbietet und vortheilhaft ist, auf schwefelsaure oder kohlensaure Magnesia, Glaubersalz oder Salzsäure benutzt und bei manchen Salinen als ein ausgezeichnetes Mittel zum Löschen von Feuersbrünsten aufbewahrt, in anderen Salinen aber auch weggelassen. — An Seeküsten wird auch häufig das Meerwasser zur Gewinnung des Salzes oder des sog. Meersalzes benutzt und man kann dabei ganz auf dieselbe Weise verfahren, wie bei dem Gradiren schwacher Salzsoolen; gewöhnlich überläßt man es aber in großen Bassins in den südlichern Ländern der freiwilligen Verdunstung oder in den kälteren Regionen der Einwirkung der Winterkälte, wobei vorzugsweise das Wasser fest wird und eine sehr concentrirte Salzlösung zurück bleibt, die in Pfannen durch künstliche Erwärmung weiter zur Krystallisation befördert wird.

Eigenschaften.

Das natürliche Chlornatrium oder das Steinsalz ist in Würfeln krystallisirt, welche zwischen den einzelnen Blättchen Wasser und Gasarten eingeschlossen enthalten, weßhalb sie beim Erhitzen unter einem starken Knall zerspringen und in kleinere Würfel zerfallen. Durch Verdampfen seiner Lösung erhält man das Chlornatrium in hohlen, trichterartigen und treppenförmig verengerten Pyramiden, welche zwar kein Krystallwasser, aber, wie das natürliche Steinsalz, Decrepitationswasser enthalten und deßhalb beim Erhitzen mit einem schwächeren Geräusch zerspringen. Die Farbe des Steinsalzes ist meist bläulich-weiß, die des künstlich krystalli-

sirten rein weiß, selten durch Verunreinigungen schmutzig-weiß oder röthlich, die des Meersalzes aber meist grau; es schmilzt in der Hitze und ist bei hoher Temperatur vollständig flüchtig. Es hat einen rein salzigen, das Meersalz aber zugleich einen unangenehmen bitterlichen Geschmack und ist in kaltem und heißem Wasser in gleicher Quantität löslich, weßhalb es sich beim heißen Verdunsten seiner Lösung ausscheiden kann; der Kochpunkt einer Salzlösung ist aber um so höher, je mehr es Salz enthält und man benutzt diese Eigenschaften, theils um gewisse Substanzen bei einer bestimmten, über dem Siedpunkt des Wassers liegenden Temperatur auszutrocknen, theils aber auch an hoch gelegenen Orten, wo, wie (S. 106.) angeführt ist, das Wasser wegen des schwächeren Luftdruckes bei einer niedrigern Temperatur siedet, zum Garkochen der Speisen, indem man das hierzu nöthige Wasser mit mehr Salz vermischt und so dessen Siedpunkt vermehrt. Setzt man eine concentrirte Lösung des Chlornatriums in Wasser einer Temperatur von — 10° aus, so krystallisirt es in wasserhaltigen (NaCl, 4 Aq.) sechsseitigen Tafeln.

Anwendung.

Die Verwendung des Chlornatriums ist eine ungemein verbreitete; die bekannteste ist die diätetische, d. h. seine Verwendung zum Salzen der meisten Speisen und vieler Getränke für Menschen und Thiere, deren Verdauungsthätigkeit es ungemein begünstigt. Auch ist es in einem gewissen Grade der Vegetation von Vortheil und befördert besonders den Graswuchs, weßhalb man von dem Aschenabfall der Salinen, welcher durch Verspritzen und dergl. immer etwas Kochsalz enthält, so vortheilhafte Wirkungen bei der Wiesendüngung hat; in größeren Mengen wirkt aber das Chlornatrium schädlich auf die Vegetation und kann sogar den Graswuchs gänzlich vernichten. Das Chlornatrium ist ein ziemlich gutes Schutzmittel gegen die Fäulniß oder Verwesung und man benutzt es, um Fleisch, Fische, Gemüse und andere eßbare Substanzen, welche durch das Austrocknen einen großen Theil der den Geruch und Geschmack behagenden Eigenschaften verlieren würden, durch Einsalzen

lange Zeit hindurch in dem natürlichen Zustand aufzubewahren; auch schützt es das Holz gegen die sog. Trockenfäule. Außerdem hat aber das Chlornatrium eine sehr verbreitete Anwendung in den chemischen Fabriken und Gewerben; so dient es zur Fabrikation der Salzsäure, des Glaubersalzes, des Chlors, des Salmiaks u. s. w., bei der Amalgamation silberhaltiger Erze, zum Glasüren der Töpferwaaren (indem man in den Töpferofen während der vollen Gluth an verschiedene Stellen Kochsalz streut, welches sich verflüchtigt und durch die Kieselerde der Geschirre zersetzt wird, wobei sich einerseits Chlorkiesel, anderseits aber Natron bildet, welches sich mit einem anderen Theil der an den Töpferwaaren sitzenden Kieselerde zu Glas verbindet und hiermit die Waaren in einer sehr dünnen Lage überzogen werden), bei der Lohgerberei zum Schwitzen der Häute, bei der Seifensiederei theils zur Bildung von Natronseifen, theis zum Aussalzen u. s. w. Das Meersalz dient auch zu Bädern.

Brom- und Jodnatrium.

Das Bromnatrium ist deßhalb von Interesse, daß es sich in der Mutterlauge mancher Soolen vorfindet und diese bei einem reichlichern Gehalt daran auf Brom benutzt werden. Auch das Jodnatrium findet sich in manchen Mutterlaugen und läßt sich, wie das Jodkalium, darstellen; es wird auch wie dieses benutzt.

Schwefelnatrium.

Das Natrium kann sich mit dem Schwefel in denselben Verhältnissen und unter denselben Bedingungen verbinden, wie das Kalium. Es ist jedoch bloß das Einfach-Schwefelnatrium von Interesse, indem es das primäre Produkt bei der künstlichen Fabrikation der Soda aus Glaubersalz, Kalkstein und Kohle ist und dann durch kohlensauren Kalk in kohlensaures Natron verwandelt wird. Es läßt sich als eine dem Einfach-Schwefelkalium ganz ähnliche Masse durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle ($NaO, SO_3 + 2C = NaS + 2CO_2$) darstellen.

Lithium.

Das dritte Alkalimetall, das Lithium, findet sich ebenfalls nur oxydirt und gewöhnlich mit Kieselerde verbun-

den, und hat gar kein technisches Interesse. Es findet sich zwar in verschiedenen Mineralien und selbst auch in einigen Mineralwässern, aber immer in höchst geringer Menge (zu seiner Gewinnung eignen sich am zweckmäßigsten der Petalith und Spodumen). Das Lithium schließt sich in seinen Verbindungen ganz denen des Kaliums und Natriums an, unterscheidet sich aber von diesen darin, daß sein Oxyd mit Kohlensäure ein in Wasser schwer lösliches Salz bildet, wodurch es zur Abscheidung des Lithiumoxydes (Lithon) geeignet ist.

Schluß der zwanzigsten Vorlesung.

Ueber das Ammonium und dessen Verbindungen.

Allgemeines.

Es ist bereits in der neunten Vorlesung (S. 150 ff.) angegeben worden, daß man in den gewöhnlichen Ammoniaksalzen und in den Verbindungen des Ammoniaks mit Wasserstoffsäuren ein besonderes zusammengesetztes Radikal annehmen muß, um die Entstehung dieser Verbindungen und die damit verbundenen Erscheinungen erklären zu können, und daß dieses Radikal die Eigenschaft hat, mit Quecksilber eine metallische Verbindung, ein Amalgam, bilden zu können. Das für sich unbekannte Radikal wird als eine Verbindung von 4 Misch.-Gew. Wasserstoff und 1 Misch.-Gew. Stickstoff (H_4N), sein ebenfalls unbekanntes Oxyd als eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Ammonium (H_4N) und Sauerstoff, also als (H_4NO) betrachtet. Ersteres sowohl bildet mit den Salz- und Kieszeugern, als letzteres mit den Sauerstoffsäuren Salze, welche ganz analog den Verbindungen der Alkalimetalle mit den Salz- und Kieszeugern und denen der Alkalien mit den Sauerstoffsäuren sind, weßhalb sie den Verbindungen der Alkalimetalle angereiht werden können.

Ammoniumoxydsalze.

Die Ammoniumoxydsalze oder auch Ammoniaksalze entstehen immer, wenn Ammoniak (H_3N), Wasser (HO) und eine Sauerstoffsäure mit einander in Berührung kommen und lassen sich auf dem Wege der doppelten oder einfachen

Wahlverwandtschaft darstellen. Sie sind meist leicht in Wasser löslich, haben einen stechend-salzigen, etwas urinösen Geschmack, sind entweder unzersetzt flüchtig, oder geben beim Erhitzen Ammoniak und die feuerbeständige Säure oder zerfallen dabei in Wasser- und Stickstoffoxydulgas. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie in Berührung mit ätzenden Alkalien Ammoniak entwickeln und in den nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag geben, welcher nach dem Trocknen beim Glühen reines Platin hinterläßt. Die wichtigsten Ammoniaksalze sind:

Das salpetersaure Ammoniak, dessen Bereitung, Eigenschaften und Anwendung bereits in der neunten Vorlesung (S. 157 ff.) angegeben sind.

Kohlensaures Ammoniak.

Das kohlensaure Ammoniak wird, wie bereits a. a. O. S. 141. angeführt ist, aber im unreinen Zustande, bei der Fäulniß und der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen gebildet. Um es rein darzustellen, muß das rohe feste kohlensaure Ammoniak, welches mit empyreumatischen, d. h. im Processe der trocknen Destillation gebildeten Stoffen verunreinigt ist, so oft mit frischer thierischer Kohle sublimirt werden, bis es allen Geruch nach empyreumatischen Stoffen verloren hat und vollkommen weiß geworden ist. Man stellt es aber jetzt schneller, billiger und reiner aus dem Salmiak dar, indem man diesen im gepulverten Zustand innigst mit gepulverter Kreide vermischt und das Gemenge in Kolben mit Helmen der Sublimation unterwirft. Es müßte hierbei ein neutrales kohlensaures Ammoniak ($CaO, CO_2 + H_4 NCl = CaCl + H_4 NO, CO_2$) gebildet werden, allein es gehen zu Anfang der Erhitzung Wasser und Ammoniak über, woraus hervorzugehen scheint, daß das Auftreten des später nachfolgenden anderthalb kohlensauren Ammoniaks ($2 H_4 NO, 3 CO_2$) durch eine theilweise Zersetzung des neutralen Salzes in Ammoniak und Wasser bedingt sei; auch nimmt das anderthalb kohlensaure Ammoniak das verlorne Ammoniak und Wasser, selbst wenn es damit in Berührung

ist, nicht wieder auf. Dieses Zerfallen des neutralen kohlensauren Ammoniaks in ein mehr saures Salz zeigt sich auch dann, wenn man 1 Maaß Kohlensäuregas und 2 Maaß Ammoniakgas zusammenmischt, wobei sich alsbald eine salzartige Substanz ($H_3 N, CO_2$) bildet, die bei der Berührung mit Wasser neutrales kohlensaures Ammoniak geben müßte; sie zerfällt aber dabei unter Abgeben von $\frac{1}{3}$ Ammoniak in das anderthalb kohlensaure Ammoniak ($3 H_3 N, CO_2 + 2 HO = [2 H_4 NO, 3 CO_2] + H_3 N$). Das gebildete Salz stellt eine aus unregelmäßigen Krystallen zusammengesetzte Kruste dar, welche noch einen starken Geruch nach Ammoniak hat, indem es dieses an der Luft verliert und in saures kohlensaures Ammoniak ($H_4 NO, 2 CO_2 HO$) übergeht; dieselbe Verwandlung bedingt der Weingeist. Im unreinen Zustand, wie man das kohlensaure Ammoniak bei der Fäulniß oder trocknen Destillation erhält, dient es zur Reinigung der Wolle und zur Darstellung anderer Ammoniaksalze, im reinen Zustande aber zur Zersetzung verschiedener Metallsalze und wegen seiner ungemeinen Flüchtigkeit bei der Feinbäckerei, indem man es in geringen Quantitäten, in Milch oder Wasser gelöst, zu dem Teig setzt, der dann im Ofen durch das entweichende kohlensaure Ammoniak sehr blasig und deßhalb locker wird.

Schwefelsaures Ammoniak.

Das schwefelsaure Ammoniak ist in der Beziehung von technischem Interesse, daß es bei der Verarbeitung des rohen kohlensauren Ammoniaks auf Salmiak bei der Zersetzung des ersteren mit Gyps entsteht und durch Behandlung mit Kochsalz Salmiak und Glaubersalz ($H_4 NO, SO_3 + NaCl = H_4 NCl + NaO, SO_3$) giebt.

Phosphorsaures Ammoniak.

Das phosphorsaure Ammoniak erhält man beim Sättigen des reinen oder kohlensauren Ammoniaks mit wässeriger Phosphorsäure und durch vorsichtiges Verdunsten in Krystallen, welche beim Erhitzen den größten Theil des Ammoniaks wieder abgeben und Phosphorsäure hinterlassen. Geschieht dieses auf brennbaren Körpern, so werden diese durch den Ueber-

zug von Phosphorsäure gegen die flammende Verbrennung geschützt und man benutzt dieses Verhalten, um leicht feuerfangende Substanzen gegen die flammende Verbrennung zu schützen und so der weiteren Ausdehnung derselben vorzubeugen, wozu man sich aber desjenigen phosphorsauren Ammoniaks bedient, wie es auf die S. 262. angegebene Weise dargestellt wird. Das phosphorsaure Ammoniak ist auch, mit phosphorsaurem Natron zu einem Doppelsalze verbunden, im Harne der Menschen und vieler Thiere enthalten.

Ammoniumhaloidsalze.

Die Ammoniumhaloidsalze, d. h. die Verbindungen des hypothetischen Ammoniums mit den Salz- und Kieszeugern entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Kalium- und Natriumhaloidsalzen, sind wie diese leicht in Wasser löslich, und geben mit den angeführten Reagentien dieselben Erscheinungen (abgesehen von der Wirkung des Schwefelammoniums auf Platinchlorid), zeichnen sich aber durch ihre leichte Sublimirbarkeit, die nicht mit einer Zersetzung verbunden ist, aus. Die wichtigsten sind:

Chlorammonium.

Das Chlorammonium, bekannter unter dem Namen Salmiak, welcher Name abgeleitet ist von Sal armenicum, nach Anderen aber von Sal ammoniacum (weil es in Afrika früher in der Nähe eines dem Jupiter Ammon geweihten Tempels verfertigt worden sei), ist ein schon lange bekanntes Salz und wurde von den Aegyptern durch Sublimation des Rußes des Kameelmistes bereitet und in den Handel gebracht, bis vor 100 Jahren die Gebrüder Gravenhorst in Braunschweig die Bereitung des Salmiaks aus gefaultem Harn, eine Methode, die jedoch schon in viel früherer Zeit hin und wieder im Gebrauch gewesen zu sein scheint, zuerst in Deutschland einführten und dabei in ähnlicher Weise verfuhren, wie S. 141. angegeben ist. Der Salmiak findet sich auch in der Nähe von Vulkanen als Rinde oder Beschlag auf Lavastücken und in verschiedenen anderen Formen in Höhlungen vulkanischer Gesteine und ist dann wohl als Erzeugniß des vulkanischen Processes zu betrachten. Seine Darstellung ist a. a. O. und S. 144. ange-

geben. Er krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in federartigen, biegsamen Krystallen (Salmiakblumen) und ist sehr flüchtig. Bleibt hierbei ein Rückstand, so ist er mit Glaubersalz oder Kochsalz verunreinigt, was leicht daran erkannt wird, daß sich dieser Rückstand in Wasser löst und mit Chlorbaryum einen weißen pulverigen, in Salpetersäure unlöslichen, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen voluminösen, in Ammoniakwasser löslichen Niederschlag giebt. Wird der sublimirte und in Wasser gelöste Theil des Salmiaks ebenfalls durch Chlorbaryum weiß gefällt, so enthält er schwefelsaures Ammoniak. Die technische Anwendung des Salmiaks ist nicht sehr verbreitet; er dient zur Darstellung des Ammoniaks, zur Reinigung von Metallflächen, um diese zum Löthen oder, wie beim Kupfer, zum Verzinnen vorzubereiten, zur Vermischung der in der Färberei dienenden und deßhalb haltbarer werdenden Zinnlösungen, als Zusatz zu erhärtenden Kitten (aus Schwefel, Salmiak und Eisenfeile) und zur Fällung des Platins aus dessen mit anderen Metalllösungen gemischten Auflösung; er giebt hierbei den bereits oben erwähnten gelben Niederschlag (Platinsalmiak), welcher im ausgewaschenen und getrockneten Zustand beim Glühen Platin von schwammiger Beschaffenheit (Platinschwamm) hinterläßt. Eine sehr bedeutende Anwendung findet der Salmiak bei verschiedenen Krankheiten; auch dient er als Zusatz für kalt machende Mischungen.

Schwefelammonium.

Das Schwefelammonium ist nur für die chemische Analyse (vergl. S. 366.) von Wichtigkeit; es bildet sich beim Zusammenmischen gleicher Raumtheile Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas ($H_3N + HS = H_4NS$) in farblosen, bald gelb werdenden Krystallen und kann auch wasserfrei beim Erhitzen gleicher Mischungsgewichte Einfach-Schwefelkalium und Salmiak ($KS + H_4NCl = HaCl + H_4NCl$) dargestellt werden; seine als Reagens dienende wässerige Lösung erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakwasser, so lange dieses noch auf Magnesialösungen fällend wirkt; läßt man noch mehr Schwefelwasserstoffgas zuströmen, so wird die farblose Flüssigkeit gelb und

es bildet sich endlich die Auflösung eines Schwefelsalzes, des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums (H_4NS, SH), worin das Schwefelammonium die Rolle einer Basis spielt.

Einundzwanzigste Vorlesung.

Von den Verbindungen der Erdalkalimetalle.

Unter Erdalkalien, erdigen Alkalien oder alkalischen Erden werden im engeren Sinne diejenigen Alkalien begriffen, welche zwar die allgemeinen Eigenschaften der Alkalien, nemlich die Löslichkeit in Wasser, die alkalische Reaktion, den urinösen Geschmack und die thierische Stoffe zerstörende Kraft besitzen, sich aber von den eigentlichen Alkalien dadurch unterscheiden, daß sie weit weniger in Wasser löslich sind, daß nur ihre Verbindung mit Wasser, aber nicht die Lösung der Hydrate in demselben mit Wärmeentwicklung begleitet ist, daß die Hydrate (Barythydrat jedoch nur unvollständig) ihr Wasser in der Glühhitze abgeben und daß die neutralen Verbindungen mit Kohlensäure und Schwefelsäure gar nicht oder nur schwierig in reinem, die kohlensauren Salze etwas mehr in kohlensaurem Wasser löslich sind. Die erdigen Alkalien, zu denen der Kalk, Strontian und Baryt gehören, lassen sich schwieriger zerlegen, als die reinen, und geben ihre metallischen Grundlagen, das Calcium, Strontium und Baryum *), nur bei der Einwirkung sehr starker voltaischer

*) Die Erdalkalimetalle bilden die letzte deutlich ausgesprochene Gruppe der einfachen Stoffe; das Misch.-Gew. des Calciums ist = 20, das des Baryums = 68,64 und die Mittelzahl beider (44,32) drückt sehr nahe das des Strontiums (43,84) aus. Auch die Intensität der chemischen Anziehung dieser drei Metalle steht, wie die der Alkalimetalle, im geraden Verhältnisse zu den Mischungsgewichten, so daß das Baryum und seine Verbindungen die des Strontiums und Calciums, das Strontium und seine Verbindungen die des Calciums zersetzt. Ob die spec. Gewichte

Säulen oder in hoher Temperatur und unvollständig beim Ueberleiten der Dämpfe von Kalium oder Natrium ab.

Calcium. Vorkommen.

Das Calcium ist eins der verbreitetsten Metalle, findet sich aber in und auf unserer Erdrinde niemals frei, sondern meist mit Sauerstoff und dann auch mit einer Säure, wie mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Kieselsäure, mitunter ganze Gebirgsmassen bildend, verbunden, ist auch ein integrirender Bestandtheil der meisten Pflanzen- und Thierkörper und findet sich im Meerwasser und in einigen Quellwässern mit Chlor und in einigen Mineralwässern, aber auch als Fossil, mit Fluor verbunden.

Eigenschaften und Verhalten gegen Sauerstoff.

Das Calcium, wie man es durch Zersetzung des Kalkes im elektrischen Strome einer starken voltaischen Säule erhält, ist silberweiß, glänzend, schwerer als Schwefelsäure, dehnbar und in der Rothglühhitze schmelzbar, in höherer Temperatur flüchtig und oxydirt sich schnell an der Luft, beim Erhitzen unter Feuererscheinung, und verwandelt sich in Calciumoxyd, welches auf 20 Th. Calcium 8 Th. Sauerstoff enthält, also CaO ist und in gewöhnlicher Sprache Kalk oder Kalkerde genannt wird. Man stellt dieses für wissenschaftlich-chemische Zwecke auf die Weise dar, daß man den reinsten, natürlich vorkommenden kohlensauren Kalk, den Marmor, in einem Tiegel zwischen Kohlenfeuer einer starken Glühhitze aussetzt, ihn nach einiger Zeit mit Wasser benetzt und wiederum glüht, welche Operation so oft wiederholt wird, bis eine Probe nicht mehr mit Säuren aufbraust. Das Benetzen mit Wasser ist beim Glühen des Marmors unbedingt nothwendig, weil die Kohlensäure in Berührung mit Wasserdämpfen bei einer geringeren Glühhitze entweicht. Für alle technisch-chemische und gewerbliche Zwecke ist derjenige Kalk

Calciumoxyd oder Kalk.

Darstellung.

---

dieser Metalle in einem arithmetischen Verhältnisse stehen, ist ungewiß, da man bis jetzt nur das des Baryums kennt; jedoch scheint es wahrscheinlich zu sein, da die Oxyde ein solches zeigen, denn das spec. Gewicht des Kalks ist = 3,18, das des Baryts = 4,7 und die Mittelzahl (3,94) drückt fast genau das des Strontians (= 3,9) aus.

ausreichend, wie man ihn durch Glühen anderer kohlensaurer Kalkarten, z. B. des Kalksteins, des Kalkmergels, der Kreide oder, an den Seeküsten, der Gehäuse der Mollusken erhält. Diese werden im befeuchteten Zustande in Schachtöfen mit Holz, Steinkohlen oder Torf geschichtet und die Heizmaterialien von unten herauf in Brand gesetzt, wobei durch die Hitze und durch die zugleich absichtlich eingeleiteten Wasserdämpfe die Kohlensäure nach oben entweicht. Der Inhalt des Kalkofens senkt sich (bei guten Anstalten wird auch der Ofen nach der Senkung fortwährend von oben mit neuem Kalk- und Heizmaterial nachgefüllt) und der entkohlensäuerte Kalk wird am Grund des Ofens herausgenommen. Das Entkohlensäuern oder Aetzendmachen des Kalkes kann auch in kleineren Quantitäten in den Oefen von Brauereien und Brennereien unternommen werden, indem man die Wand des Feuerraums mit Kalkstücken belegt. Merkwürdiger Weise soll durch die Kalkstücke auch die Heizkraft der Brennmaterialien vermehrt werden und daher ist obiger Vorschlag ein höchst vortheilhafter. Beim Kalkbrennen, wie diese Operation genannt wird, muß sehr auf die Bestandtheile des zum Brennen dienenden Kalkmateriales Rücksicht genommen werden, um nicht das Produkt unbrauchbar zu machen; so müssen die Kalksteine, welche kieselsaure Thonerde beigemengt enthalten, mit großer Vorsicht gebrannt werden, weil sonst die kieselsaure Thonerde zersetzt und dagegen kieselsaurer Kalk und Thonkalk gebildet wird und hierdurch eine Zusammensinterung entsteht, welche den Kalk untauglich macht, gelöscht zu werden, d. h. Wasser aufzunehmen. Ein derartiger Kalk heißt **todtgebrannter Kalk** im Gegensatz zu dem gut gebrannten, den man auch **lebendigen Kalk** nennt. Ferner muß beim Kalkbrennen für die gehörige Entfernung der Kohlensäure gesorgt werden, da diese nicht allein aus dem Kalkstein auftritt, sondern auch durch Verbrennung des Heizmaterials gebildet wird und wegen ihres spec. Gewichtes nicht leicht in die Höhe steigt und den Kalkstein mit einer Atmosphäre umgiebt, welche die vollständige Austreibung der Kohlensäure zu erschweren scheint. Der Ofen muß deßhalb einen gehörigen Zug haben und die Kohlensäure durch das Einleiten

von Wasserdämpfen verdünnt und dadurch leichter gemacht werden.

Eigenschaften.

Das Calciumoxyd oder der gebrannte Kalk stellt eine weiße, aus unreinen Materialien auch eine grauliche Masse dar, ist nur schwierig schmelzbar und gar nicht flüchtig, reagirt im feuchten Zustande alkalisch, schmeckt scharf alkalisch und wirkt etwas ätzend. Sehr merkwürdig verhält sich der Kalk gegen Wasser; ist er gut gebrannt und wird er mit seinem halben Gewicht Wasser in Berührung gesetzt, so erhitzt er sich sehr schnell, zerborstet mit einem schwachen Geräusch und unter Entwicklung von Wasserdämpfen und zerfällt endlich zu einem feinen weißen Pulver, welches 24 % Wasser aufgenommen hat und das Kalkhydrat (CaO, Aq.) darstellt. Die Entwicklung von Wärme ist hierbei so groß, daß Schießpulver entzündet und selbst Holz zur Entzündung gebracht werden kann, weßhalb man den gebrannten Kalk an feuergefährlichen Orten gegen den Zutritt von Wasser schützen muß, denn man hat Beispiele, daß mit Kalk beladene Wagen, welche dem Regen ausgesetzt waren, oder Kähne, welche Wasser durchließen, durch die starke Erhitzung beim Löschen des Kalkes, wie diese Operation heißt, in Brand gerathen sind. Die Erhitzung selbst ist bedingt durch das Freiwerden der latenten Wärme des Wassers, indem dieses bei der Verbindung mit dem Kalk in den festen Zustand übergeht. Das gehörige Löschen des Kalkes gelingt nur dann, wenn der Kalk gehörig gebrannt ist; todt gebrannter oder nicht vollkommen entkohlensäuerter Kalk löscht sich nicht.

Kalkhydrat.

Wird das Kalkhydrat oder der gelöschte Kalk mit mehr Wasser vermischt, so bildet er damit ohne alle Erwärmung einen Brei, welcher die Eigenschaft hat, an festen rauhen Gegenständen leicht zu haften, hier den Ueberschuß des Wassers zu verlieren und sich nach und nach in eine steinartige Masse zu verwandeln, wodurch es ein gutes Bindemittel für Steine oder Holz und im Großen bei der Mauerarbeit benutzt wird (ein Weiteres vergl. man S. 493.). Wird der Kalkbrei mit noch mehr (auf 1 Th. Kalkhydrat etwa 750 Th.) Wasser vermischt, so erhält man eine voll-

Kalkbrei.

Kalkwasser. ständige Lösung, das Kalkwasser, welches einen schrumpfenden Geschmack und die Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen getrübt zu werden, was dadurch bedingt ist, daß das Kalkhydrat um so löslicher in Wasser ist, je mehr dieses eine niedrigere Temperatur hat; will man ein recht gesättigtes Kalkwasser anfertigen, so muß man Wasser von nahe 0° anwenden, wobei dieses $\frac{1}{656}$, bei 20° aber nur $\frac{1}{750}$ und bei 100° sogar nur $\frac{1}{1280}$ seines Gewichtes aufnimmt.

Verhalten des Kalks gegen Kohlensäure; Der Kalk ist eine ziemlich starke Basis; er zieht aus der Luft Kohlensäure (und Wasser) an und verwandelt sich in kohlensauren Kalk (mit Kalkhydrat vermischt), weßhalb er gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahrt werden muß, aber auch dazu verwendet wird, in Räumen, wo sich die Kohlensäure und Feuchtigkeit in belästigender Weise ansammeln, durch Ausbreiten desselben diese zu entfernen und eiserne Geräthschaften gegen Rost zu schützen. Das Kalkwasser überzieht sich an der Luft mit einem salzigen Häutchen, welches aus kohlensaurem Kalk besteht, nach einiger Zeit zu Boden fällt und sich so oft erneuert, als noch Kalk gelöst ist. Selbst aus dem kohlensauren Kali zieht der Kalk bei hinreichendem Wasser die Kohlensäure an, während eine concentrirte Aetzlauge in Berührung mit kohlensaurem Kalk Kohlensäure anzieht, woraus die Nothwendigkeit hervorgeht, bei der Bereitung der ätzenden Laugen nicht zu wenig Wasser zu verwenden. Noch kräftiger wirkt der Kalk gegen die Salze der Metalloxyde; da er selbst sehr wohlfeil ist und ein kleines Mischungsgewicht hat, d. h. geringe Mengen desselben zur Sättigung einer Säure erforderlich sind, so eignet er sich zur Abscheidung verschiedener Metalloxyde und Malerfarben, die, wenn sie rein sein sollen, in Säuren aufgelöst sein müssen, welche mit Kalk lösliche Salze bilden, und mit einem reinen Kalkhydrat zersetzt werden müssen. Für gewöhnliche Anstrichfarben ist aber dieses nicht nothwendig, und selbst Metalloxyde, die in Säuren aufgelöst sind, welche mit Kalk schwer- oder unlösliche Salze bilden, wie z. B. das schwefelsaure Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Chromoxydkali u. s. w. geben mit Kalkhydrat zersetzt brauchbare Farben für

gegen Salze;

Haus- oder Zimmerwände, deren Gewicht durch den gleichzeitig gebildeten schwefelsauren Kalk und ihr Adhäsionsvermögen durch einen Ueberschuß von Kalk und Vermischen mit Leimwasser vermehrt wird. Nur die Lösung des Platins macht hiervon eine Ausnahme; das Chlorplatin läßt sich nemlich im Dunklen mit Kalkwasser oder Kalkbrei vermischen, ohne daß Platinoxyd gefällt wird und erst im Sonnen- oder starken Tageslicht findet die Abscheidung einer Doppelverbindung statt, welche aus Platinoxydkalk und Chlorcalcium besteht. Der Verf. hat hierauf schon seit Jahren ein Verfahren gegründet, sowohl die Platinerzlösungen zu analysiren, als auch auf die wohlfeilste Weise reinen Platinsalmiak darzustellen; in Beziehung auf letzteren hat man nemlich die Platinerzlösung fürerst zu neutralisiren, wozu man sich des Kalkes bedienen kann, aber dabei jede Erwärmung zu vermeiden hat, worauf man die Flüssigkeit in einem gegen den Zutritt des Lichtes geschützten Gefäße mit so viel dünner Kalkmilch vermischt, daß eine deutliche und bleibende alkalische Reaktion hervortritt; hierdurch werden sämmtliche vorhandene Chloride, mit Ausnahme des Platinchlorides, zersetzt und die Metalle als Oxydhydrate abgeschieden; die Flüssigkeit wird nach der Klärung abgegossen, der Niederschlag mit Kalkwasser ausgewaschen und das Filtrat sammt der abgegossenen Flüssigkeit mit Salzsäure schwach übersäuert, durch Abdampfen concentrirt und nach dem Erkalten mit einer Salmiaklösung vermischt, wobei man Platinsalmiak als einen schön citronengelben Niederschlag erhält.

gegen Chlorplatin.

Auf die thierischen und mehrere vegetabilischen Stoffe wirkt der Kalk wie die reinen Alkalien, aber weniger schnell zersetzend, während er auf andere, besonders auf Farbstoffe, nur fällend wirkt, indem er mit ihnen unlösliche Verbindungen bildet. Deßhalb wird der Kalk zum Enthaaren der thierischen Felle, aber auch zur Fällung des Farbstoffes in den Rohzuckerlösungen, zum Bleichen der Kattune u. s. w. benutzt. Die merkwürdigste und nutzbarste Veränderung bewirkt aber der Kalk auf Thier- und Pflanzenstoffe bei dem Zutritt der Luft, indem er in beiden Fällen die Aufnahme

Verhalten gegen organische Körper.

von Sauerstoff und bei thierischen oder stickstoffhaltigen Körpern die Bildung von Salpetersäure, worüber schon in der neunten Vorlesung das Nöthige angegeben ist, bei Pflanzenstoffen die der Kohlensäure bedingt. Vermengt man Kalk mit Pflanzentheilen und setzt das Gemenge der Einwirkung der Luft aus, so wird aus dieser der Sauerstoff angezogen und die vegetabilische Substanz nach und nach in Humus verwandelt, welcher, mit den unorganischen Verbindungen vermischt, eine ausgezeichnete Düngererde darstellt. Ist jedoch mehr Kalk vorhanden, als zur Bildung des Humus nothwendig ist, so findet eine weitere Sauerstoffanziehung statt und die Bestandtheile des Humus verwandeln sich in Wasser und Kohlensäure, welche sich mit dem Kalk verbindet und in diesem Zustand zur Erhaltung und Ausbildung der Pflanzenvegetation geeignet ist. Auf diese Weise kann man unnütze Pflanzensubstanzen, wie Unkraut u. s. w., Braunkohlen- und Torfabfall zu guten Düngemitteln vorbereiten; sie werden mit Kalk geschichtet und öfters mit Abfallwasser, Mistjauche u. s. w. besprengt, wodurch neben der Kohlensäurebildung auch die der Salpetersäure veranlaßt wird, welche ebenfalls von vortheilhaftem Einfluß auf die Vegetation ist; nach Verlauf mehrerer Monate werden die Haufen, sog. Composthaufen, welche sich auf allen Feldwirthschaften vorfinden sollten, die einen Anspruch auf einen rationellen Betrieb machen wollen, auf das zu bestellende Ackerland ausgestreut und veranlassen eine ungemein kräftige Vegetation. Auch das Bestreuen des humusreichen Ackerbodens, welcher dann auch meist saurer Natur ist, mit Kalk verbessert denselben ungemein und auf moosigem Boden werden dadurch gewöhnlich ganz neue Pflanzen producirt, indem nun die in dem Boden seit Jahren todt liegenden Samen fähig gemacht werden, zu keimen und Pflanzen zu bilden. Eine für die Gesundheit höchst wohlthätige Anwendung von der zerstörenden Kraft des Kalkes auf thierische Körper ist auf Schlachtfeldern oder Fallstätten zu machen, indem man die einzugrabenden Leichname oder gefallenen Thiere mit Kalk geschichtet in Gruben eingräbt, wodurch die Entstehung ungesunder Effluvien verhindert wird. Auch zerstört der Kalk sehr schnell die übel riechenden und un-

gesunden Ausdünstungen des Schlammes stehender Gewässer, der Abtritte u. s. w.

Die größte Benutzung findet der Kalk in der Mauerei, wo er, wie bereits (S. 489.) angedeutet ist, als Bindungsmittel für Steine und als Ueberzug des Mauerwerkes benutzt und in seinem vermischten Zustande im Allgemeinen **Mörtel** genannt wird. Man hat zwei Arten Mörtel zu unterscheiden, nemlich einen solchen, welcher bloß durch die Adhäsion wirkt, und einen solchen, in welchem eine chemische Reaktion thätig ist; ersterer wird Luftmörtel, letzterer Wassermörtel genannt. Der **Luftmörtel**, auch **gemeiner Kalkmörtel** benannt, dient zur Verbindung und Ueberziehung solchen Mauerwerkes, welches bloß der Einwirkung der atmosphärischen Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt ist, aber gar nicht oder nur selten mit Wasser in Berührung kommt. Der Kalk wird zu diesem Zwecke fürerst gelöscht und durch Zusatz von einer hinreichenden Menge Wasser in einen steifen Brei verwandelt, den man längere Zeit stehen läßt, damit sich Wasser und Kalk innigst durchdringen und eine vollkommen homogene Masse entsteht. Diese wird beim Verbrauch mit Sand von verschieden grobkörniger Beschaffenheit und mit so viel Wasser vermischt, daß sich das Gemenge gut verarbeiten läßt. Je nach der Natur des Kalkes kann man verschiedene Mengen Sand und Wasser zusetzen, weßhalb man auch einen Unterschied in **fetten** und **mageren** Kalk macht; ersterer ist am wenigsten verunreinigt und am besten gebrannt, geht beim Löschen stark auf, bindet viel Wasser, wenn er in Brei verwandelt wird, fühlt sich dann fettig oder schlüpfrig an und kann zur Mörtelfabrikation mit viel Sand vermischt werden; letzterer enthält oft gegen 30 % fremde Stoffe, geht beim Löschen wenig auf, verträgt nicht viel Wasser und Sand, ist weniger schlüpfrig und verliert bald seine Geschmeidigkeit. Die Wirksamkeit des Luftmörtels als Bindemittel beruht auf der durch das Wasser hervorgerufenen Adhäsionskraft zwischen Kalk und Sand und auf der des Gemisches und den Baumaterialien; beim Trocknen bildet sich ein festes Gemenge von Sand und Kalk, welcher mit der Zeit Kohlensäure anzieht;

Mörtel.

Luftmörtel.

zuletzt geht das Gemenge in eine steinartige Masse über, welche, wenn der Mörtel aus guten Materialien und gehörig verfertigt war, so fest ist, daß sie sich durch Anschlagen nicht von dem Baustein trennen und sogar behauen läßt, also durch eine gleich große Adhäsionskraft zusammengehalten wird, wie die einzelnen Bestandtheile im Granit, Porphyr u. s. w. — Die Wirkung des Wassermörtels oder hydraulischen Mörtels ist dadurch bedingt, daß das Kalkhydrat auf die ihm natürlich oder künstlich beigemischten Stoffe chemisch einwirkt; Beimengungen von dieser Beschaffenheit sind hauptsächlich der kieselsaure Thon und kieselsaures Eisenoxyd, wie sie sich in der Puzzolanerde (verwitterte Lava) und im Traß (verwitterter Basalt), aber auch in gebrannten Mauersteinen darstellen; diese werden bei der Berührung mit Kalk und Wasser zersetzt und es bildet sich ein Gemenge von kieselsaurem Kalk, Thonkalk und Eisenoxyd, welches sehr schnell an der Luft und langsamer unter Wasser erhärtet, wobei es im ersten Falle reißt, im letzteren aber ganz bleibt und durch die aus dem Wasser ihm zutretende Kohlensäure immer fester wird, weßhalb es sich ganz besonders zu Wasserbauten eignet. — Jeder Mörtel, er mag Luft- oder Wassermörtel sein, darf vor dem Gebrauch nicht zu lange mit der Luft in Berührung stehen und nicht zu oft mit Wasser (um ihn wieder aufzuweichen) vermischt werden, weil er im ersten Falle schon vor seiner Verwendung Kohlensäure anzieht und dadurch einen Theil seiner Bindekraft verliert, im anderen Falle aber oft nach dem Erstarren eine bröckliche Masse bildet. Ueberhaupt sollte niemals der Baumeister oder Bauherr gestatten, daß größere Massen von Mörtel angefertigt werden, als in der kürzesten Zeit zu verarbeiten sind; am zweckmäßigsten dürfte es sein, den gegen den Zutritt der Luft geschützt gewesenen Kalkteig in diesem Zustand und den Sand oder die übrigen Materialien jedes für sich den Maurern zu verabreichen, damit diese erst daraus mit Wasser kleinere Mengen des Mörtels während des Bauens verfertigen und sogleich verarbeiten. Auf solche Weise scheinen unsere Voreltern gebaut zu haben, da die Ueberreste

Wassermörtel.

Bedingungen für einen guten Mörtel.

ihrer Burgen u. s. w. einen Mörtel enthalten, welcher meist härter als der Baustein ist.

Für einen achtsamen Baumeister muß es von Wichtigkeit sein, die Natur des zu verarbeitenden Kalkes zu kennen. Das Verhalten desselben gegen Wasser giebt schon einen ausreichenden Aufschluß, denn ein reiner, gut gebrannter Kalk muß nach dem Löschen nahe 32 $\frac{0}{0}$ an Gewicht zugenommen haben, wenn er durch gelinde Erwärmung von dem überschüssigen, anhaftigen Wasser befreit worden ist. Nimmt er weniger an Gewicht zu, so ist er entweder zum Theil todt gebrannt oder er enthält Beimengungen. Um die Menge des wirklich vorhandenen Kalks zu bestimmen, kann man diese nicht durch das Sättigen mit einer Säure bestimmen, indem einige der Beimengungen, wie z. B. die Magnesia, ebenfalls von der Säure gelöst werden, sondern man muß den Kalk mit einer Säure verbinden und aus der Gewichtsmenge der Verbindung die des reinen Kalkes berechnen. Hierzu würde sich am sichersten der oxalsaure Kalk eignen, indem man den Kalk in Salzsäure löst und die neutrale Lösung mit oxalsaurem Kali vermischt, wobei oxalsaurer Kalk niederfällt, der nach dem Auswaschen und scharfen Trocknen gewogen wird; 100 Th. oxalsaurer Kalk entsprechen nahe 44 Th. Kalk. Da aber diese Methode eine große Aufmerksamkeit erfordert, so verfährt der Gewerbsmann am zweckmäßigsten auf die Weise, daß man eine gewogene Menge Kalk mit Wasser anrührt und dann den Brei mit so viel Schwefelsäure vermischt, daß ein deutlich saurer Geschmack hervortritt; hierauf verdampft man das Ganze und erhitzt den Rückstand so lange, bis kein Wasser und keine Schwefelsäure mehr entweichen; die erhitzte Masse bringt man auf ein Filter und wäscht sie mit einem gesättigten Gypswasser aus, welches nur die fremden Salze wegnimmt; der zurückbleibende schwefelsaure Kalk wird getrocknet, geglüht und gewogen, dann aber so lange mit reinem Wasser (Regen- oder Schneewasser) zu wiederholten Malen gekocht, bis dieses nichts mehr auflöst, worauf das Ungelöste wiederum getrocknet und gewogen wird; die Differenz zwischen dem jetzt und zuerst gefundenen Ge-

Prüfung des Kalkes.

wicht zeigt die Menge des durch das Wasser gelösten schwefelsauren Kalkes an; 100 Th. schwefelsaurer Kalk entsprechen etwas mehr als 41 Th. Kalk.

Anderweite Anwendung.

Der Kalk wird in pulveriger oder wässeriger Form noch in vielen anderen Fällen benutzt, wie zur Absorption von Wasserdämpfen oder sauren Gasarten, zur Verfertigung eines schnell hart werdenden Kittes (mit Eiweiß), zum Putzen, zur Bereitung des Chlorkalks und vieler anderer chemischer Präparate u. s. w.

Kalksalze.

Die Kalksalze sind weiß, reagiren im neutralen Zustande nicht auf Pflanzenfarben, sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich, dann aber in Salpetersäure löslich, und werden aus ihren Lösungen durch Schwefelsäure und Oxalsäure, auch durch die feuerbeständigen Alkalien, aber nicht durch Ammoniak gefällt; der oxalsaure Kalk löst sich gar nicht, der schwefelsaure Kalk wenig in Wasser. Die wichtigsten Kalksalze sind:

Salpetersaurer Kalk.

Der salpetersaure Kalk, welcher bei der Salpeterbereitung eine Rolle spielt, indem er aus der Salpetererde ausgezogen und durch Vermischen mit kohlensaurem Kali in Salpeter verwandelt wird. Er krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in sechsseitigen, wasserhaltigen ($CaO, NO_5, 6 Aq.$) Säulen, zerfließt leicht an der Luft, löst sich in Weingeist und wird beim Erhitzen für sich zum Theil zersetzt und dann durch Sonnenbestrahlung im Dunklen leuchtend.

Kohlensaurer Kalk.

Der kohlensaure Kalk findet sich in großen Massen und in vielen Varietäten in der Natur fertig gebildet und zwar vom vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystall bis zum amorphen Pulver vor; die vorzüglichsten Arten des kohlensauren Kalkes sind der Kalkspath oder Doppelspath, der körnige Kalk oder Marmor, der dichte Kalkstein und Muschelkalk, die Kreide, der Kalktuff und der Kalkmergel; er macht auch den Hauptbestandtheil der Gehäuse der Mollusken aus. In vielen chemischen Processen wird er als

Nebenprodukt gewonnen. Er ist in reinem Wasser fast unlöslich, entläßt in der Glühhitze die Kohlensäure und wird von Säuren unter Aufbrausen und Entwicklung von Kohlensäure zersetzt. Der kohlensaure Kalk dient in den gewöhnlicheren Arten zum Kalkbrennen, zu Pflaster- und Mauersteinen, in einer besonderen Varietät als Lithographirstein, der Marmor zu architektonischen Arbeiten, zur Bereitung von reinem Kalk und von Kohlensäure, die Kreide zum Zeichnen, Schreiben, Anstrich und da, wo sie häufig vorkommt, zum Kalkbrennen, der Mergel als thon- und sandhaltiger Kalk zum Wassermörtel und zur Hebung der Vegetation auf Ackerboden, wie überhaupt kohlensaurer Kalk ein wesentlicher Bestandtheil des fruchtbaren Bodens ist und seine Gegenwart leicht durch das Aufbrausen beim Uebergießen mit einer Säure erkannt wird. Auch die Schalen der Mollusken werden zum Kalkbrennen benutzt.

Saurer kohlensaurer Kalk.

Wird in Kalkwasser Kohlensäure geleitet, so entsteht eine weiße Trübung und später eine Fällung von neutralem kohlensaurem Kalk, die aber nach und nach wieder gänzlich verschwindet, wenn man mit dem Einleiten der Kohlensäure fortfährt, indem sich saurer kohlensaurer Kalk bildet, welcher in Wasser löslich ist. Solche kalkhaltige kohlensaure Wässer werden auch von der Natur gebildet und kommen als Quell- oder Mineralwässer zu Tage. Die im Inneren unserer Erde auf irgend eine Weise gebildete und auch an manchen Orten gasförmig ausströmende Kohlensäure kommt mit Wasser in Berührung und wird von diesem gelöst; drängt sich solches Wasser durch kalkhaltige Gesteine, so löst es größere oder geringere Mengen von Kalk auf, so daß dadurch nach und nach bedeutende Auswaschungen und Höhlungen entstehen können, und quillt nun mit saurem kohlensaurem Kalk mehr oder weniger geschwängert aus der Erde. Ein solches Wasser schmeckt sehr erfrischend und ist der Gesundheit zuträglich, kann auch in manchen Fällen für Künste und Gewerbe besonders brauchbar sein, wie z. B. die schöne Türkischrothfärberei im Elsassischen wesentlich durch die Anwendung eines solchen Wassers bedingt sein soll, ist aber doch für viele Gewerbe und Ar-

beiten untauglich, wenn es nicht zuvor von dem sauren kohlensauren Kalk befreit worden ist. Solche Wässer entlassen in der Siedhitze denjenigen Theil der Kohlensäure, der zur Lösung des kohlensauren Kalkes nöthig ist und dieser scheidet sich dabei ab, wobei er in größeren Massen in den Kochgefäßen Krusten bildet, die im gemeinen Leben, aber ganz fälschlich, Salpeter genannt werden; auch bilden derartige Wässer beim Vermischen mit einer Seifenlösung einen Niederschlag von fettsaurem Kalk, während in dem Wasser saures kohlensaures Alkali gelöst bleibt. Sie eignen sich nicht zum Kochen der Hülsenfrüchte, des Malzes, zum Waschen, zur Füllung der Dampfkessel u. s. w., indem sie auf beiden ersteren während des Kochens kohlensauren Kalk niederschlagen und diese gegen die vollkommene Durchdringung des Wassers schützen, auch wohl in ihren Bestandtheilen eine Veränderung hervorbringen, beim Waschen mit Seife aber dieser die reinigende Kraft, die nur einem löslichen fettsauren Alkali eigen ist, nehmen und die Dampfkessel auf ihrer Innenfläche nach und nach mit einer so starken Kalkkruste überziehen, daß das Wasser nicht mehr in unmittelbare Berührung mit der Kesselwand kommt, diese deßhalb glühend werden und dabei die Kruste abspringen kann, wodurch dann das Wasser plötzlich mit dem glühenden Metall in Berührung kommt und dieses eine so plötzliche und starke Dampfentwicklung zur Folge hat, daß ein Zerspringen des Kessels eintreten kann. Die Uebelstände in Beziehung auf das Hartkochen der Hülsenfrüchte und des Malzes, auf die Zersetzung der Seife und auf das Absetzen des Kesselsteins in den Dampfmaschinen lassen sich durch längere Zeit fortgesetztes Sieden des Wassers vor dessen Gebrauch beseitigen, wenn nicht auch zugleich schwefelsaurer Kalk vorhanden ist, welcher durch das nach und nach stattfindende Eindampfen ebenfalls sich abscheidet; in diesem Falle muß man dem siedenden Wasser etwas kohlensaures Natron zusetzen, wodurch der schwefelsaure Kalk (und Magnesia) zersetzt wird. — Entläßt das Wasser die Kohlensäure und den kohlensauren Kalk nur langsam und ist es dabei mit rauhen Körpern in Berührung, so setzt sich der Kalk an diesen ab und versteinert dieselben, wenn es orga-

nische Gebilde sind; solche Versteinerungen oder, richtiger, Ueberziehungen oder Inkrustationen bilden sich an manchen Quellen schnell und geben Veranlassung zu mancherlei Naturcuriositäten. Auch in den Tropfhöhlen ist die Bildung der verschiedenartigen Gestalten durch den Absatz des kohlensauren Kalkes bedingt, und Röhren, durch welche ein sauren kohlensauren Kalk enthaltendes Wasser geleitet wird, überziehen sich bei innerer rauher Oberfläche nach und nach mit kohlensaurem Kalk und können endlich sich gänzlich verstopfen, welchem Uebelstand aber durch Salzsäure abgeholfen werden kann, indem diese Säure den abgesetzten Kalk sogleich löst.

Unterchlorig-saurer und chlorsaurer Kalk.

Unterchlorigsaurer Kalk ist seiner Bereitung und Anwendung nach bereits (S. 294.) beschrieben worden; der chlorsaure Kalk, wie er beim Erhitzen der Lösung des unterchlorigsauren Kalkes entsteht (vergl. a. a. O.), ist wegen seiner Anwendung zur Bereitung des chlorsauren Kalis durch Zersetzung mit Chlorkalium von technischem Interesse.

Schwefelsaurer Kalk.

Der schwefelsaure Kalk, bekannter unter dem Namen Gyps, findet sich ebenfalls sehr häufig im Mineralreich und zwar krystallisirt bis amorph pulverig, durchsichtig bis undurchsichtig, farblos und gelb, roth, bläulich u. s. w. Er ist wasserhaltig (CaO, SO_3, 2 Aq.) und kommt auch wasserfrei als Anhydrit vor; er fällt auch bei vielen chemischen Processen als Nebenprodukt ab. Das Krystallwasser verliert er beim Erhitzen bis auf 120° vollständig und zerfällt dabei in ein weißes Pulver (gebrannter Gyps), welches jedoch in Berührung mit Wasser eine größere Menge wieder bindet, als es beim Entwässern verloren hat, und damit zu einer festen Masse (Gypsguß) erstarrt. Dieses Verhalten macht den Gyps zu vielen Arbeiten und Formen brauchbar, insbesonders zum Abputz des Inneren der Gebäude (als sog. Sparkalk), zum Gypsmarmor, zur Verfertigung von Büsten, Statuen, Vasen, Stuckaturarbeiten u. s. w. Das Entwässern oder Brennen des Gypses zur Verarbeitung gewöhnlicher Gegenstände kann in den gewöhnlichen Backöfen, welche bis auf 120° erhitzt worden sind, oder auch in den Ziegelöfen an den

Gypsbrennen.

Orten, wo jene Temperatur stattfindet, vorgenommen werden, jedoch erfordert es, wie das Brennen der Kalksteine, Aufmerksamkeit, indem er bei zu starker Erhitzung zusammensintert und dann nach dem Vermischen mit Wasser nicht mehr erhärtet, bei zu schwacher Erhitzung aber Wasser zurück hält und dann nach dem Vermischen mit Wasser nicht gleichmäßig erhärtet. Auch muß die Beschaffenheit des zu brennenden Gypses berücksichtigt werden, denn je härter der natürliche Gyps ist, um so mehr erhärtet er nach dem Brennen und Vermischen mit Wasser, und je weicher er ist, um so weicher bleiben die aus ihm geformten Gegenstände. Nach dem Brennen wird der Gyps unter vertikal laufenden Mühlsteinen (Gypsmühlen) gepulvert, gesiebt und in Fässern an trocknen Orten aufbewahrt. Zur Verfertigung von Büsten, Statuen u. s. w. wird der reinste und härteste Gyps nach dem Pulvern in einem geräumigen kupfernen Kessel über dem Wasserbad entwässert, wobei er gleichsam zu kochen scheint, indem die Wasserdämpfe das feinste Pulver bis an die Oberfläche des Gypses in die Höhe heben und dabei fortwährende Erhebungen und Vertiefungen bilden; hört diese Erscheinung auf, so ist die Entwässerung beendigt. Wird der gebrannte Gyps zum Abputz der inneren Räume eines Gebäudes, zu Gesimsen und dergleichen verwendet, so vermischt man ihn mit seinem halben Raumtheil Wasser und verarbeitet die Masse schnell; wird zugleich etwas Kalk und Sand zugemischt, so erfolgt zwar die Erhärtung weniger schnell, aber die Masse läßt sich bequemer verarbeiten. Derartige Verarbeitungen des Gypses können aber nur an Orten angebracht werden, wo das Wasser nicht einwirken kann, indem er hierin löslich ist und die Formen schnell zerstört werden würden, oder sie müssen nach dem Erhärten und Austrocknen mit warmem Oel getränkt und mit einem Firniß überzogen werden. Zur Bereitung des Gypsmarmors oder des sog. Stucks vermischt man den gebrannten Gyps mit Leimwasser und setzt der noch flüssigen Masse verschiedene farbige Körper, wie Metalloxyde u. s. w. zu, die aber nur durch Hin- und Herziehen mit einem Holzstab unter die Masse gebracht wer-

Gypsguß.

den dürfen, wenn diese nach dem Erstarren und Abschleifen ein buntfarbiges, flammiges Ansehen erhalten soll. Jetzt wendet man auch die Lösung des Wasserglases zum Anmischen des Gypses an und will dadurch weit härtere und dauerhaftere Formen erzielt haben. Nach dem Erhärten wird die Masse mit Sand und Bimsstein abgeschliffen und polirt. Der Gypsbrei wird auch zur Ausspritzung anatomischer Präparate benutzt, wobei aber dem nöthigen Wasser, um das zu schnelle Festwerden der Masse zu verhindern, $\frac{1}{3}$ Weingeist zugesetzt werden muß.

Gypswasser.

Der Gyps löst sich in 400 Theilen Wasser zu einer hellen, geschmacklosen Flüssigkeit auf, welche auf Zusatz von Seifenlösung gefällt wird, indem sich unlöslicher fettsaurer Kalk und lösliches schwefelsaures Alkali bildet. Da nun so viele Quellwässer durch Gypslager sickern, so nehmen sie von diesem auf und können zum Waschen erst nach dem Kochen mit etwas kohlensaurem Natron brauchbar gemacht werden. Das Gypswasser erleidet in Berührung mit organischen Substanzen, besonders mit solchen, die in der Verwesung oder Fäulniß begriffen sind, eine Umänderung und verbreitet den Geruch nach Schwefelwasserstoff, was dadurch bedingt wird, daß die brennbaren Grundlagen der organischen Substanz auf den Kalk und die Schwefelsäure des Gypses desoxydirend wirken und diesen in Schwefelcalcium ($CaO, SO_3 + 2\ C\ [4\ H] = CaS + [4\ HO] + 2\ CO_2$) verwandeln, welches durch die gleichzeitig gebildete Kohlensäure und das vorhandene Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ($CaS + CO_2 + HO = CaO, CO_2 + SH$) wieder zersetzt wird. Daß diese Umänderung die Bildung der sog. kalten Schwefelwässer bedingt und sie beseitigt wird, wenn die Bedingungen dazu gewonnen werden, ist bereits S. 361. angegeben worden.

Verhalten desselben gegen organische Stoffe.

Anwendung.

In den chemischen Fabriken wird der Gyps zur Zersetzung des rohen kohlensauren Ammoniaks behufs der Salmiakfabrikation (s. S. 142.) benutzt. Diese Zersetzung kann auch sehr zweckmäßig in der Landwirthschaft da in Anwen-

dung kommen, wo man mit sehr hitzigem Dünger zu thun hat, welcher leicht das in ihm gebildete kohlensaure Ammoniak verliert und deßhalb auf den Feldern selbst auf die Vegetation nachtheilig wirkt. Wird solcher Dünger während der Anhäufung mit Gypspulver untermengt, so entstehen schwefelsaures Ammoniak und kohlensaurer Kalk, welche die Bedingungen zu einem höchst fruchtbaren Dünger sind. Aber auch für sich ist der Gyps von sehr vortheilhafter Wirkung auf die Vegetation verschiedener Pflanzen; so wird ein viel kräftigerer Kleebau erzielt, wenn man den Boden und die Pflanzen von Zeit zu Zeit mit Gyps bestreut; bei den Kartoffeln soll durch Gyps eine viel kräftigere Knollenentwicklung stattfinden, während er für die Hülsenfrüchte untauglich ist, da diese auf gypshaltigem Boden producirt die Eigenschaft haben, mit Wasser hart zu kochen. Der Gyps wird auch zur Glasur des Steinzeuges und des Porcellans benutzt.

Phosphorsaurer Kalk.

Phosphorsaurer Kalk kann in mehreren Verbindungsverhältnissen bestehen, jedoch ist nur eine einzige Verbindung, nemlich die, welche die Hauptmasse der festen Substanz der thierischen Knochen ausmacht, von allgemeinerem Interesse. Diese Verbindung ist eine basische ($8 CaO, 3 PO_5$) und wird im unreinen Zustand beim Brennen der Knochen oder Knochenkohle als eine grauweiße Substanz (Knochenasche) erhalten; sie ist geruch- und geschmacklos und löst sich leicht in den Säuren, welche mit Kalk lösliche Verbindungen bilden. Die basische Natur der Knochenasche macht sie zu einem höchst zweckmäßigen Entsäurungsmittel solcher Flüssigkeiten, die eine Säure enthalten, welche mit Kalk ein unlösliches Salz bildet. So sind manche Weinsorten, namentlich die in den nördlicheren Gegenden cultivirten, so reich an Weinsteinsäure, daß dieselben kaum genießbar sind; werden sie aber je nach dem Verhältniß des Säuregehaltes mit mehr oder weniger ausgelaugter Knochenasche einige Zeit unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, so tritt die Weinsteinsäure zu dem überschüssigen Kalk der Knochenasche zu einem in Wein oder Wasser unlöslichen Salz zusammen,

Knochenasche.

Anwendung.

ohne daß der Wein dadurch an Blume oder Geschmack verliert; nach der Klärung ist er auf andere Fässer abzuziehen und abzulagern. Die Knochenasche, die schon für sich im Feuer schmelzbar ist, wird als Zusatz für Glasmassen zur Darstellung des Milchglases benutzt und auch zu Porcellanmassen gesetzt, um durchscheinende Gefäße zu verfertigen. Sie wird auch zur Darstellung der Phosphorsäure, als Putz- und Zahnpulver, zur Verfertigung der Abtreibkapellen u. s. w. benutzt. Auch wendet man sie und mit noch größerem Vortheil die nicht gebrannten gepulverten Knochen zum Düngen der Getreidefelder an und giebt diesen dadurch die Bedingung zur vollständigen Ausbildung der Früchte, da der phosphorsaure Kalk ein wesentlicher Bestandtheil vieler Pflanzenfrüchte, wie des Weizens, des Roggens, der Gerste, des Hafers, der Bohnen, Erbsen, Wicken u. s. w. ist, und durch diese Nahrungsmittel wieder zur Ausbildung des thierischen Knochenbaues wirkt.

Kieselsaurer Kalk.

Kieselsaurer Kalk findet sich im Mineralreich als sog. Tafelspath und ist ein Hauptbestandtheil des gewöhnlichen weißen und grünen Glases; er ist auch von Wichtigkeit bei dem Erhärten des Wassermörtels.

Calciumhaloidsalze.

Die Verbindungen des Calciums mit den Salz- und Kieszeugern lassen sich ebenfalls unmittelbar bilden, werden aber gewöhnlich auf mittelbarem Wege dargestellt. Die wichtigsten derselben sind:

Chlorcalcium.

Das Chlorcalcium wird häufig in chemischen Fabriken z. B. bei der Zersetzung des Salmiaks oder der Mutterlaugen von Salinen mit Kalk als Nebenprodukt gewonnen und kann in diesem Zustand wegen seiner ungemein wasseranziehenden Kraft auf mancherlei Weise benutzt werden; so dient es zum Austrocknen der Gasarten, zur Bestimmung der atmosphärischen Feuchtigkeit, zur Entwässerung des Weingeistes und vieler anderer Flüssigkeiten, zur Feuchthaltung der Weberschlichte, der lithographischen Steine u. s. w.; insbesonders ist es aber zur Verbesserung des leicht austrock-

nenden Garten- und Ackerbodens zu empfehlen, da es aus selbst anscheinend ganz trockner atmosphärischer Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch den Boden in einem zum Gedeihen der Pflanzen erforderlichen Feuchtigkeitszustand erhält. Für wissenschaftliche Zwecke erhält man das Chlorcalcium rein durch Lösen des Marmors in Salzsäure, Verdampfen und Schmelzen des Rückstandes als eine feste weiße Masse, die sich ungemein leicht und unter Wärmeentwicklung in Wasser löst und aus der concentrirten wässerigen Lösung in sechsseitigen, wasserhaltigen (CaCl, 6 Aq.) Säulen krystallisirt, welche sich in Wasser unter Temperaturerniedrigung lösen und mit $\frac{5}{4}$ Schnee vermengt eine Abkühlung bis auf — 39° bewirken.

Fluorcalcium ist seinem Vorkommen und der Anwendung nach bereits (S. 329.) beschrieben worden.

Schwefelcalcium.

Schwefelcalcium bildet sich beim heftigen Glühen des Gypses mit Kohle ($CaO, SO_3 + 2\,C = CaS + 2\,CO_2$) als eine pulverige, graue, wenig in Wasser, leicht und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in verdünnten Säuren lösliche Masse, welche frisch bereitet durch das Aussetzen an das Sonnenlicht die Eigenschaft erhält, im Dunklen zu leuchten. Es ist das letzte Zersetzungsprodukt bei der Bereitung der künstlichen Soda und wird zur Darstellung der Hahnemann'schen Weinprobe, mitunter auch zur raschen Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und häufig zu Bädern benutzt. Auch bildet sich ein mehr oder weniger geschwefeltes Calcium, wenn mehr oder minder große Mengen Schwefel mit Kalk und Wasser gekocht werden; solche Lösungen dienen zur Bereitung der Schwefelmilch.

Phosphorcalcium.

Phosphorcalcium wird durch Aufwerfen von Phosphor auf glühenden Aetzkalk gebildet und dient zur Darstellung des leicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgases; giebt man in ein offenes Gefäß etwas Phosphorcalcium und gießt eine verdünnte Säure darauf, so treten von Zeit zu Zeit Luftblasen auf, die sich augenblicklich entzünden.

Strontium.

In einigen Mineralien, wie im Strontianit mit Kohlensäure, im Cölestin mit Schwefelsäure verbunden, findet sich das Oxyd eines besonderen Metalles, des **Strontiums**, das sich ganz dem Calcium analog verhält und auf dieselbe Weise aus dem Oxyd abgeschieden werden kann. Es oxydirt sich an der Luft langsam, beim Erhitzen rasch und unter Feuererscheinung zu **Strontiumoxyd** oder **Strontian**, welches auf 43,84 Th. Strontium 8 Th. Sauerstoff enthält, also SrO ist. Man erhält dieses am leichtesten durch Glühen des kohlensauren Strontians mit Kohle ($SrO, CO_2 + C = SrO + 2\,CO$) oder durch Erhitzen des salpetersauren Strontians, wobei die Salpetersäure zersetzt und in Form von Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas ausgetrieben wird, als eine grauweiße, unschmelzbare, scharf und ätzend schmeckende Substanz, welche sich beim Befeuchten mit Wasser erhitzt und zu einem weißen Pulver, zu **Strontianhydrat** zerfällt; dieses enthält auf 51,84 Th. Strontian 9 Th. Wasser, ist SrO, Aq. und hat also eine dem Kalkhydrat analoge Zusammensetzung, ist aber weit löslicher in Wasser und krystallisirt aus einer heiß bereiteten und gesättigten Lösung in wasserhaltigen (SrO, 9 Aq.) vierseitigen Tafeln oder Nadeln. Der Strontian bildet mit den Säuren Salze, welche die Eigenschaft besitzen, der Flamme des Weingeistes eine schöne Purpurfarbe mitzutheilen und in der wässerigen Lösung durch Gypswasser gefällt zu werden, wodurch sie sich hinreichend von den ihnen sonst sehr ähnlichen Baryt- und Kalksalzen unterscheiden. Die wichtigeren Strontiansalze sind:

Strontian. Strontianhydrat. Strontiansalze.

Der **salpetersaure Strontian**, welcher durch Zersetzung des kohlensauren Strontians oder des Schwefelstrontiums mit Salpetersäure gebildet und beim Verdampfen und Abkühlen der concentrirten Lösung in wasserfreien, durchsichtigen Oktaëdern, aus verdünnteren Lösungen in der Kälte in wasserhaltigen ($SrO, NO_5, 5\,Aq.$) schiefen rhombischen Säulen krystallisirt erhalten wird. Es giebt, wie alle salpetersaure Salze, in der Hitze an brennbare Substanzen den Sauerstoff ab, ertheilt aber auch der entstehenden Flamme eine ausgezeichnet schöne Purpurfarbe, weßhalb er zur Darstellung

Salpetersaurer Strontian.

Rothfeuermasse. von Rothfeuermassen dient. Eine sehr schöne purpurrothe Flamme wird beim Entzünden eines Gemisches aus 40 Loth wasserfreiem salpetersaurem Strontian, 5 Loth chlorsaurem Kali, 13 Loth Schwefelblumen und 4 Loth schwarzem Schwefelantimon erzeugt. Da hierbei chlorsaures Kali ins Spiel kommt, so muß man aus den S. 301. angeführten Gründen sehr vorsichtig die Vermengung unternehmen und das Gemenge, da die schöne Purpurfarbe der Flamme nur durch den trocknen Zustand desselben bedingt ist, für späteren Gebrauch an einem trocknen Ort aufbewahren.

Kohlensaurer Strontian. Der kohlensaure Strontian, welcher sich krystallisirt im Mineralreich als Strontianit, und auch in Kohlensäure gelöst in einigen Mineralwässern vorfindet, wird durch Fällung irgend eines löslichen Strontiansalzes mit kohlensaurem Natron dargestellt und bildet ein weißes Pulver.

Schwefelsaurer Strontian. Der schwefelsaure Strontian, welcher sich nur an wenigen Orten, wie z. B. im Saalthal zwischen Jena und Dornburg, als sog. Cölestin in größeren Massen als gerade rhombische Säulen oder in krystallinischen Platten von himmelblauer Farbe vorfindet, schlägt sich aus Strontiansalzen durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze als ein weißes, sehr wenig in Salzsäure und Salpetersäure lösliches Pulver nieder. Das natürliche Salz wird zur Darstellung des Schwefelstrontiums benutzt.

Kieselsaurer Strontian. Der kieselsaure Strontian dient in Verbindung mit kieselsauren Alkalien zur Darstellung leicht schmelzbarer, dichter und das Licht stark brechender Gläser.

Von den Haloidsalzen des Strontiums sind nur die des Chlors und Schwefels von Wichtigkeit. Das Chlorstrontium wird durch Zersetzung des kohlensauren Strontians oder Schwefelstrontiums mit Salzsäure erhalten und krystallisirt nur schwierig aus der concentrirten Lösung in Nadeln. Es löst sich in Weingeist und ertheilt der Flamme

Chlorstrontium.

desselben eine schöne Purpurfarbe, weßhalb man diese Lösung auf Theatern zur Erzeugung einer andauernden purpurfarbenen Beleuchtung benutzt.

Schwefelstrontium.

Das Schwefelstrontium wird durch Glühen des fein gepulverten Cölestins mit Kohle ($SrO, SO_3 + 2\,C = SrS + 2\,CO_2$) erhalten; da jedoch im Großen die Zersetzung in Tiegeln mit Schwierigkeiten und großem Aufwand von Heizmaterial verbunden ist, so stellt man diese Verbindung, wenn auch weniger rein, auf folgende Art dar. Der höchst fein gepulverte Cölestin wird mit der hinreichenden Menge Kohlenpulver vermengt und das Gemenge mit so viel Kleister (von mit Wasser gekochtem schlechten Mehl) vermischt, daß eine bindbare Masse entsteht, aus welcher man 6 — 8 Zoll lange und 1 — 1½ Zoll dicke Rollen formt und diese an der Luft langsam austrocknen läßt. Ist dieses geschehen, so giebt man sie auf eine in einem gut ziehenden Windofen befindliche Lage glühender Kohlen, so daß sie eine Schicht mit Zwischenräumen bilden, bedeckt diese mit Kohlen, die Kohlen wieder mit den Rollen u. s. f., bis der Ofen angefüllt ist, worauf man ihn in volle Gluth kommen läßt. Gegen das Ende der Verbrennung verhindert man den Zutritt der atmosphärischen Luft und nimmt sie dann, wenn es die Gluth des Ofens erlaubt, heraus, wirft sie sogleich ins Wasser und benutzt die gebildete helle Lösung zur Verfertigung der bezweckten Salze. Das was sich nicht in Wasser oder Säuren löst, ist unzersetzter Cölestin, welcher, wie der Abfall im Aschenraum, bei einer neuen Zersetzung verwendet wird. Auch die beim Abbrennen der Rothfeuermassen entstehende, großen Theiles aus schwefelsaurem Strontian bestehende Schlacke wird nach dem Auslaugen mit Wasser wieder auf Schwefelstrontium benutzt.

Baryum.

Ebenfalls in wenigen Mineralien, nemlich mit Kohlensäure verbunden im Witherit und mit Schwefelsäure verbunden im Schwerspath, findet sich das Oxyd eines dritten Erdalkalimetalles, des Baryums, welches sich im isolirten Zustand wie Calcium oder Strontium verhält und beim Ver-

Baryumoxyd oder Baryt. brennen in Baryumoxyd oder Baryt übergeht, welcher auf 68,64 Th. Baryum 8 Th. Sauerstoff enthält und demnach BaO ist. Man erhält den Baryt ganz auf dieselbe Weise wie den Strontian, nemlich durch Glühen des kohlensauren Baryts mit Kohle oder durch Erhitzen des salpetersauren Baryts als eine grauweiße, erdige, unschmelzbare Masse, welche sehr brennend und ätzend schmeckt, mit Wasser besprengt sich stark erhitzt und zu einem weißen Pulver,

Barythydrat. Barythydrat (BaO, Aq.), zerfällt, das stark alkalisch reagirt, weit löslicher in Wasser als der Kalk oder Strontian ist, und aus der concentrirten Lösung in wasserhaltigen

Barytsalze. (BaO, 9 Aq.) Krystallen anschießt. Die Barytsalze sind giftig und lassen sich in der wässerigen Lösung vor den ähnlichen Kalksalzen durch die Fällbarkeit mittels Gypswasser und von den Strontiansalzen durch die gelbe Färbung der Weingeistflamme und durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure erkennen, indem diese allein unter den Erdalkalisalzen die Barytsalze fällt. Die wichtigsten Barytsalze sind:

Salpetersaurer Baryt. Der salpetersaure Baryt, welcher wie der salpetersaure Strontian dargestellt wird; er krystallisirt in wasserfreien durchsichtigen Oktaëdern und Tetraëdern und ist ziemlich in Wasser löslich; er wird als Reagens und Fällungsmittel für Schwefelsäure, zur Darstellung des Baryts und der Mangansäure, mitunter auch in der Feuerwerkerei benutzt.

Kohlensaurer Baryt. Der kohlensaure Baryt, welcher natürlich und besonders häufig in England als Witherit krystallisirt vorkommt, wird künstlich wie der kohlensaure Strontian erhalten und stellt ein weißes, äußerst wenig in reinem, etwas mehr in kohlensaurem Wasser lösliches Pulver dar. Er wird zur Zerlegung alkalihaltiger Mineralien und zur Darstellung anderer Barytsalze, auch zur Gewinnung des kohlensauren Natrons aus Glaubersalz und in England als Rattengift benutzt.

Der chlorsaure Baryt, wie er durch Zersetzung des kohlensauren Baryts mit wässeriger (aus chlorsaurem Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschiedener) Chlorsäure erhalten wird, krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen und verpufft mit Schwefel vermengt und erhitzt mit schöner smaragdgrüner Lichtentwicklung, weßhalb man ihn auch in der Feuerwerkerei benutzt.

Chlorsaurer Baryt.

Der schwefelsaure Baryt, welcher sich ungemein häufig in einem schweren und spähigen und deßhalb Schwerspath benannten Mineral findet, schmilzt bei hoher Temperatur zu einer emailartigen Masse und wird deßhalb in England zur Darstellung eines besonderen Steingutes benutzt. Der natürlich vorkommende schwefelsaure Baryt ist oft durch Beimengungen von Metalloxyden gefärbt, kann aber durch Kochen mit Schwefelsäure farblos gemacht werden. Er dient zur Darstellung des Chlor- und Schwefelbaryums und wird im weißen oder gereinigten Zustand zur Vermischung des Bleiweißes benutzt, welches dadurch gegen die zersetzende und färbende Wirkung des Schwefelwasserstoffgases mehr geschützt wird.

Schwefelsaurer Baryt.

Der kieselsaure Baryt stellt in Verbindung mit kieselsaurem Alkali ein dichtes, das Licht stark brechendes Glas dar.

Kieselsaurer Baryt.

Der Baryt kann durch Erhitzen in Sauerstoffgas noch so viel von diesem aufnehmen, als er bereits enthält und verwandelt sich in Baryumsuperoxyd (BaO_2), welches die Eigenschaft hat, in Berührung mit wässerigen Säuren gewöhnliche Barytsalze zu bilden, aber den überschüssigen Sauerstoff an das Wasser abgiebt und dieses in Wasserstoffsuperoxyd (HO_2) verwandelt, welches sich jedoch sehr leicht und besonders in Berührung mit oxydirbaren Körpern zersetzt.

Baryumsuperoxyd.

Unter den Haloidsalzen des Baryums sind ebenfalls nur die Chlor- und Schwefelverbindung von allgemeinem

Chlorbaryum. Interesse. Das Chlorbaryum kann auf dieselbe Weise wie das Chlorstrontium, aber auch noch auf die Art gewonnen werden, daß man sehr fein gepulverten Schwerspath mit Chlorcalcium ($BaO, SO_3 + CaCl = BaCl = CaO,SO_3$) glüht und die erkaltete Masse mit kaltem Wasser auslaugt; es wird jedoch hierbei theils der schwefelsaure Baryt nicht vollständig zersetzt, theils beim Verdunsten der Lösung in der Wärme durch den vorhandenen schwefelsauren Kalk wieder etwas schwefelsaurer Baryt gebildet, weßhalb die Methode nicht praktisch ist; setzt man aber zu dem Gemenge noch Kohle, so erzeugt sich beim Glühen Schwefelcalcium ($BaO, SO_3 + CaCl + 4 C = BaCl + CaS + 4 CO$), welches auf das gleichzeitig gebildete Chlorbaryum nicht zersetzend wirkt. Das Chlorbaryum krystallisirt in durchsichtigen, vierseitigen, wasserhaltigen ($BaCl$, 2 Aq.) Tafeln, schmeckt bitterlich und löst sich leicht in Wasser. Es wird nur als Reagens- und Fällungsmittel für Schwefelsäure und auch therapeuthisch benutzt.

Schwefelbaryum. Das Schwefelbaryum wird auf dieselbe Weise gewonnen wie das Schwefelstrontium, und stellt eine röthlichgelbe, lockere Masse dar, welche nach der Einwirkung des Sonnenlichtes im Dunkeln leuchtet; es löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in weißen, durchsichtigen, wasserhaltigen (BaS, 6 Aq.) Tafeln, die an der Luft schnell gelb werden. Es dient zur Darstellung der Barytsalze und des Barythydrates (wenn man die Lösung mit Kupferasche [Kupferoxyd] erhitzt, wobei der Schwefel an das Kupfer, der Sauerstoff an das Baryum tritt). Da seine Auflösung nicht durch schwefelige Säure verändert wird, so benutzt man eine damit gesättigte Lösung zur Prüfung der unterchlorigsauren Salze, welche die schwefelige Säure höher oxydiren und als Schwefelsäure auf das Schwefelbaryum wirksam machen, wodurch schwefelsaurer Baryt gebildet wird: ein Weiteres ist S. 297. zu vergleichen.

Schluß der einundzwanzigsten Vorlesung.

Ueber die Verbindungen des Magnesiums.

Magnesium.

In der bekannten weißen Magnesia ist ein Metall mit Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser verbunden, welches man aus seiner Chlorverbindung (vergl. unten) durch Schichten mit Kalium oder Natrium und Erhitzen in einer Glasröhre abscheiden kann; nach dem Erkalten der zersetzten Masse und Auslaugen mit Wasser erhält man ein silberweißes, stark glänzendes, weiches und hämmerbares, in Wasser untersinkendes, leicht schmelzbares und in der Weißglühhitze flüchtiges Metall; dieses verändert sich nicht an trockner Luft, läuft an feuchter an, wird von Wasser selbst in der Siedhitze wenig oxydirt, löst sich rasch in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung und verbrennt beim Erhitzen an der Luft erst in der Rothglühhitze. Diese Eigenschaften unterscheiden das Magnesium hinreichend von den Metallen der Alkalien und erdigen Alkalien.

Eigenschaften und Verhalten gegen Sauerstoff.

Magnesiumoxyd oder Magnesia.

Das Magnesiumoxyd oder die Magnesia, wie es sich bei der Verbrennung des Magnesiums bildet, enthält auf 12,65 Th. Metall 8 Th. Sauerstoff, ist also MgO; es wird durch Glühen der weißen Magnesia als ein blendend weißes, zartes, sehr lockeres, feuerbeständiges, nur vor dem Knallgasgebläse oberflächlich schmelzbares Pulver (wegen der in gewöhnlichen Feuergraden unschmelzbaren Beschaffenheit benutzt man die Magnesia auch als Zusatz zu Schmelztiegeln) erhalten und hat die Eigenschaft, sich mit Wasser schwach zu erhitzen, im befeuchteten Zustand alkalisch zu reagiren und sich etwas in kaltem, noch weniger aber in heißem Wasser zu lösen, Eigenschaften, die denen der erdigen Alkalien ähnlich sind.

Magnesiahydrat.

Es bildet mit Wasser Magnesiahydrat (MgO, Aq.), welches mitunter auch im Mineralreich in sechsseitigen Säulen krystallisirt als Brucit vorkommt und das Wasser noch vor dem Glühen entläßt.

Magnesiasalze.

Die Magnesia bildet mit den Säuren neutrale Salze, von denen die löslichen einen eigenthümlichen, unangenehm bitteren und salzigen Geschmack (weßhalb die Magnesia auch Bittererde genannt wird) haben; sie

verhalten sich theils den Salzen der Alkalien, theils denen der Erdalkalien analog, indem z. B. das kohlensaure Salz nicht in reinem, aber in kohlensaurem Wasser, das schwefelsaure Salz aber ungemein löslich ist. In dieser Beziehung kann man auch die Magnesia den Alkalien anreihen, während das Verhalten des Metalles zu Sauerstoff und Wasser nur Analogien mit den Metallen der Erden hat. Die löslichen Magnesiasalze werden durch die ätzenden Alkalien vollständig, durch die kohlensauren nur unvollständig und durch die neutralen kohlensauren Alkalien gar nicht gefällt, aber alle Niederschläge verschwinden in der Regel durch Zusatz von Salmiak. Die wichtigsten Magnesiasalze sind:

Salpetersaure Magnesia.

Die salpetersaure Magnesia, indem sie sich häufig neben anderen salpetersauren Salzen in der Erde der Salpeterplantagen findet und durch kohlensaures Kali in Salpeter verwandelt wird.

Kohlensaure Magnesia.

Die kohlensaure Magnesia (MgO, CO_2), welche von der gewöhnlichen weißen, ebenfalls kohlensäurehaltigen Magnesia zu unterscheiden ist, findet sich im Mineralreich als Magnesit und zuweilen in Rhomboëdern krystallisirt und wird künstlich durch Einleiten von Kohlensäuregas in mit Wasser angerührter weißer Magnesia bis zur völligen Lösung derselben und freiwilliger Verdunstung in wasserhaltigen ($MgO, CO_2, 4 Aq.$) sechsseitigen Prismen erhalten, welche an der Luft Wasser und Kohlensäure entlassen und mit kaltem Wasser in weiße unlösliche und saure kohlensaure lösliche Magnesia zerfallen. Sie wird als künstliches kohlensaures Bitterwasser (erhalten durch Behandlung des aus 5 Drachmen schwefelsaurer Magnesia mittels kohlensaurem Natron gebildeten Niederschlages mit 10 Unzen Wasser und Aussetzen in eine 30 Pfund Wasser fassende mit Kohlensäure gefüllte Flasche) benutzt; der Magnesit wird da, wo er in großen Mengen vorkommt, durch Schwefelsäure in schwefelsaure Magnesia verwandelt. Im Mineralreich findet sich häufig die kohlensaure Magnesia mit kohlensaurem Kalk als

Dolomit ($MgO, CO_2 + CaO, CO_2$) verbunden, welcher auch auf schwefelsaure Magnesia benutzt wird.

Weiße Magnesia.

Die hydrathaltige kohlensaure Magnesia ist diejenige Verbindung, welche im gemeinen Leben weiße oder auch kohlensaure Magnesia genannt wird und das Präparat der Apotheken darstellt. Sie wird durch Zersetzung der schwefelsauren Magnesia oder des Chlormagnesiums mit kohlensaurem Alkali erhalten, wobei eigentlich die neutrale Verbindung ($MgO, SO_3 + NaO, CO_2 = MgO, CO_2 + NaO, SO_3$) entstehen müßte, aber es entweicht ein Theil Kohlensäure und statt dessen tritt ein Aequivalent Wasser ein, so daß der Niederschlag eine Verbindung von neutraler kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat mit Wasser ($3\,[MgO, CO_2] + MgO, Aq. + 3\,Aq.$) ist. Je nachdem die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur oder in verdünnten Lösungen bei der Siedhitze unternommen wurde, stellt die weiße Magnesia ein leichtes, lockeres, höchst zartes oder ein mehr rauhes, sandig anzufühlendes Pulver von blendendweißer Farbe dar; sie ist geruch- und geschmacklos und löst sich wie die reine Magnesia mehr in kaltem, als in heißem Wasser, jedoch auch nur in sehr geringer Menge auf; von kohlensaurem Wasser wird sie in größerer Menge aufgenommen. Sie wird nur therapeutisch benutzt, ist aber als ein ausgezeichnetes Verbesserungsmittel des Mehles von schlechtem Getreide zu empfehlen, indem sie (auf 1 Pfund Mehl 20 bis 40 Gran) das daraus zu verfertigende Brod weißer und lockerer macht und ihm einen wesentlichen Bestandtheil guter Getreidekörner, die Magnesia zuführt, wodurch das Brod auch der Gesundheit zuträglich wird.

Schwefelsaure Magnesia.

Die schwefelsaure Magnesia findet sich in vielen Mineralwässern und wittert an einigen Orten, wo gypshaltiges Wasser über Dolomit sickert, als sog. Haarsalz aus der Erdoberfläche und wird durch Erhitzen chlormagnesiumhaltiger Mutterlaugen von Salinen mit Glaubersalzlösung gebildet. Da, wo sie in Wasser gelöst vorkommt, wird sie durch Gradiren und Verdampfen des Wassers erhalten;

größtentheils wird sie aber jetzt aus den Mutterlaugen der Salinen und des Meerwassers erhalten, wenn diese neben Chlormagnesium auch Glaubersalz enthalten, indem sich deren Bestandtheile beim Erhitzen der Flüssigkeit austauschen, wobei fürerst Kochsalz auskrystallisirt; enthalten die Mutterlaugen nicht die gehörige Menge Glaubersalz, so werden sie zuvor mit mehr oder weniger Schwefelsäure behandelt und dabei wird Salzsäure als Nebenprodukt gewonnen. Auch stellt man die schwefelsaure Magnesia aus mehreren magnesiahaltigen Mineralien dar, z. B. aus dem Talkschiefer in der Nähe von Genua, welcher Schwefelkies eingesprengt enthält; man röstet ihn und setzt ihn dann der Einwirkung feuchter Luft aus, wobei sich die Schwefelmetalle oxydiren und in schwefelsaure Salze verwandeln, die aber wieder durch die vorhandene Magnesia zersetzt werden; die verwitterte Masse wird ausgelaugt und aus der Lauge das noch vorhandene Kupfersalz durch metallisches Eisen, das Eisensalz aber durch Kalk zersetzt, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen und dann versotten. Auch der Alaunschiefer ist häufig magnesiahaltig und giebt dann bei der Alaunbereitung eine Mutterlauge, welche reich an schwefelsaurer Magnesia ist und in Schweden darauf benutzt wird. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt in vierseitigen, wasserhaltigen ($MgO, SO_3, 7 Aq.$) Säulen, kommt aber im Handel gewöhnlich in kleinen spießigen Krystallen vor, indem man behufs der besseren Verpackung die concentrirte Salzlösung während des Erkaltens umrührt und so die regelmäßige Krystallisation stört, ein Verfahren, welches noch die vortheilhafte Seite hat, daß die schwefelsaure Magnesia freier von anderen Salzen wird. Sie schmilzt in der Wärme im Krystallwasser und entläßt es gänzlich, löst sich leicht in Wasser und hat den bittersalzigen Geschmack der Magnesiasalze im höchsten Grade, weßhalb sie auch im gemeinen Leben Bittersalz genannt wird. Man benutzt sie vorzüglich als ein kräftiges Abführungsmittel und zur Darstellung der weißen Magnesia.

Phosphorsaure Magnesia.

Die phosphorsaure Magnesia, welche sich durch Zersetzung der weißen Magnesia mit Phosphorsäure leicht

darstellen läßt, ist deßhalb von allgemeinem Interesse, weil sie einen wesentlichen Bestandtheil der Getreidekörner und der daraus verfertigten Speisen und Getränke ausmacht; im Bier scheint sie, wie eine gewisse Quantität Weinstein im Wein, viel zu dessen guten Wirkungen beizutragen und ihre Gegenwart muß bei Bieruntersuchungen berücksichtigt werden, damit man nicht zu falschen Schlüssen geleitet wird, wenn man auf eine Vermischung mit Schwefelsäure zu untersuchen hat; denn die phosphorsaure Magnesia wird ebenfalls durch Barytsalze zersetzt und phosphorsaurer Baryt abgeschieden, der sich aber sehr leicht von dem schwefelsauren Baryt unterscheiden läßt, indem sich jener sehr leicht, dieser nicht in kalter Salpetersäure löst.

Kieselsaure Magnesia.

Die kieselsaure Magnesia findet sich im Mineralreich in mancherlei Verbindungsverhältnissen und stellt mancherlei nutzbare Gesteine dar. Die neutrale Verbindung findet sich als Speckstein oder Seifenstein, auch spanische oder venetianische Kreide benannt, an verschiedenen Orten Europas in derben Massen und wird zum Poliren, Schminken, Vorzeichnen, als Reibung verminderndes Mittel und zur Vertilgung der Fettflecken aus wollenen und seidenen Zeugen benutzt, indem man letztere fürerst mit dem Pulver bestreut, dieses mit Saugpapier bedeckt und hierauf mit einem heißen Platteisen darüber wegzieht. Auch benutzt man noch den Speckstein zur Verfertigung mancher Gegenstände, wie z. B. zur Verfertigung von Pfropfen für scharfe Dämpfe und Flüssigkeiten und (aus aderfreien Stücken) zu Schmelztiegeln mit gut schließenden Deckeln, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie um so härter und dauerhafter werden, je öfter sie dem Feuer ausgesetzt worden sind; sie dürfen jedoch nicht zur Schmelzung alkalischer Gemenge benutzt werden, da sie dadurch die Kieselsäure verlieren und zerstört werden.

Speckstein.

Meerschaum.

Der Meerschaum ist neutrale kieselsaure Magnesia mit Wasser und wird zur Darstellung der beliebten Pfeifenköpfe und recht dauerhafter chemischer Oefen benutzt, die sich

dadurch auszeichnen, daß sie durch die Seitenwände nur wenig Wärme entlassen. Der Meerschaum wird jetzt auf dem Wege der Kunst bereitet, indem man eine sehr verdünnte Auflösung von schwefelsaurer Magnesia durch eine sehr verdünnte Auflösung von kieselsaurem Kali fällt ($MgO, SO_3 + KO, SiO_3 = MgO, SiO_3 + KO, SO_3$) und die gebildete kleisterartige Masse nach dem Auswaschen sehr langsam austrocknen läßt.

Serpentin. Der Serpentin ist eine basische kieselsaure Magnesia in Verbindung mit verschiedenen anderen Silicaten und leicht bearbeitbar, weßhalb er zur Darstellung verschiedener Geräthschaften z. B. von Reibschalen, Vasen u. s. w. benutzt wird.

Asbest. Der Asbest, welcher in verschiedenen Verhältnissen Magnesia und Kieselsäure nebst einigen anderen Oxyden enthält, wird wegen seiner Biegsamkeit zur Darstellung unverbrennlicher Kleidungsstücke für Feuerlöschmannschaften, unverbrennlicher Dochte für Weingeistlampen, der Steinpappe und des Steinpapiers benutzt, dient aber auch zur Consolidirung der Schwefelsäure für die Zündhölzchen und in Austrocknungsapparaten zur Anziehung von Wasserdämpfen.

Hornblende. Die Hornblende ist eine basische kieselsaure Magnesia mit kieselsaurem Kalk und geringen Mengen von Thonerde-Magnesia und schon für sich schmelzbar; sie wird als Zusatz zum Bouteillenglas benutzt.

Noch andere Magnesia enthaltende Mineralien sind der Talk, welcher wie der Speckstein benutzt wird, der Bildstein oder chinesische Speckstein, der zu Schnitzwerken dient, der Topfstein (ein Gemenge von Glimmer, Talk, Chlorit und Magneteisenstein), aus welchem mancherlei Kochgeschirre und Ofenplatten von großer Dauerhaftigkeit verfertigt werden und der als Baustein benutzt wird, der Chlorit, welcher da, wo er in großen Massen vorkommt, zu einem vortrefflichen Chausseebaumaterial und in seinen blättrigen und glänzenden Abarten als Streusand dient u. s. w.

Von den Haloidsalzen des Magnesiums ist nur das Chlormagnesium von technischem Interesse; es findet sich in dem Meer- und Salzwasser und ist ein Hauptbestandtheil der Mutterlauge der Salinen, in welchen es sich bei Winterkälte, wenn Kochsalz und schwefelsaure Magnesia vorhanden sind, in noch größerer Menge bildet, bei höherer Temperatur (bei 50°) unter Gegenwart von Glaubersalz aber wieder in schwefelsaure Magnesia und Kochsalz verwandelt, so daß man aus der Mutterlauge im Sommer Bittersalz, im Winter Glaubersalz erhält. Die Mutterlauge der Salinen wird außerdem auf Salzsäure, Salmiak, Chlorcalcium, kohlensaure Magnesia und, da sie oft Brommagnesium enthält, auf Brom verarbeitet. Das wasserfreie Chlormagnesium wird erhalten, wenn man weiße Magnesia bis zur Sättigung in Salzsäure löst, die concentrirte Lösung mit Salmiak vermischt, eintrocknet und den Rückstand in einem bedeckten Gefäß glüht, bis der Salmiak (ohne Zusatz desselben würde die Verbindung beim Erhitzen durch noch gebundenes Wasser wieder in Salzsäure und Magnesia [$MgCl + HO = MgO + ClH$] zerfallen) verflüchtigt ist; es stellt nach dem Erkalten eine krystallinische, glimmerähnliche, schmelzbare, aber nicht flüchtige Masse dar, zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in langen, wasserhaltigen ($MgCl$, 5 Aq.) Säulen; es dient zur Darstellung des Magnesiums.

Chlormagnesium.

Zweiundzwanzigste Vorlesung.

Ueber die Verbindungen der Erdmetalle.

Unter Erden werden in chemischer Sprache alle Oxyde derjenigen Metalle begriffen, welche im Aeußeren ein erdiges, gewöhnlich weißes Ansehen haben und in chemischer Beziehung sich vollkommen unlöslich in Wasser und gänzlich indifferent gegen Pflanzenfarben verhalten, auch nicht im Stande sind, bei Verbindungen mit Säuren deren saure Reaktion gänzlich aufzuheben. Man kann diese Gruppe

Allgemeines.

chemischer Verbindungen in drei Abtheilungen zersplittern, nemlich in die eigentlichen Erden, welche aus gleichen Mischungsgewichten Metall und Sauerstoff bestehen, als Hydrate, obgleich in Wasser unlöslich, alkalisch reagiren und sich auch mit Kohlensäure verbinden, wohin die Oxyde des Yttriums, Erbiums, Terbiums und Thoriums gehören, in die dem Eisenoxyd ähnlichen Erden, welche auf 2 Misch.-Gew. Metall 3 Misch.-Gew. Sauerstoff enthalten, auch als Hydrate ohne Reaktion auf Pflanzenfarben sind, sich nicht mit Kohlensäure verbinden und auch die Rolle einer Säure übernehmen können, zu denen die Oxyde des Alumiums, Berylliums und Zirkoniums zu rechnen sind, und in die den schweren Metalloxyden ähnlichen Erden, welche sich den eigentlichen Metalloxyden anschließen und sowohl zum Theil selbst farbig sind, zum Theil farbige Salze geben; zu ihnen gehören die Oxyde des Cerium, Lanthans und Didyms. Die Abscheidung der metallischen Grundlagen dieser verschiedenen Erden ist eine schwierige und gelingt zum Theil nur aus ihren Chloriden; da sie aber, mit Ausnahme des Alumiums, von keinem technischen Interesse sind, so werden die Methoden zu ihrer Isolirung übergangen und es wird in dieser Beziehung auf Lehrbücher der Chemie verwiesen.

Alumium.

Das Alumium ist ein sehr verbreiteter Körper, indem es die metallische Grundlage des bekannten Thons und vieler anderer Mineralien darstellt. Man gewinnt es aus seiner leicht flüchtigen Chlorverbindung durch Ueberleiten derselben über erhitztes Kalium und Ausziehung der erkalteten

Eigenschaften.

Masse als ein graues, mit metallglänzenden Flitterchen untermengtes Pulver, welches unter dem Polirstahl einen zinnweißen Glanz annimmt, von 2,6 spec. Gewicht und ein

Verhalten gegen Sauerstoff.

Nichtleiter der Elektricität ist. Es verändert sich nicht an der Luft oder im Wasser, löst sich nicht in kalter concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, oxydirt sich aber leicht in Berührung mit wässeriger Salzsäure und Schwefelsäure, Kalilauge und Ammoniakwasser und verbrennt beim Erhitzen in der Luft mit lebhafter Lichtentwicklung,

in Sauerstoffgas mit fast unerträglichem Lichtglanz und ungemeiner Wärmeentwicklung zu Aluminiumoxyd, auch Alaunerde oder Thonerde benannt, welches auf 27,43 Th. Metall 24 Th. Sauerstoff enthält und demnach Al_2O_3 ist. Dieses Oxyd ist unter den bis jetzt abgehandelten basischen Körpern das erste, welches sich frei im Mineralreich vorfindet und dann geschätzte Edelsteine darstellt, welche durch Spuren von Metalloxyden gefärbt sind, wie der blaue Saphir, die orientalischen Rubine, die gelben orientalischen Topase, die violetten orientalischen Amethyste und die grünen orientalischen Smaragde; unreiner findet sich dieses Oxyd als Korund oder Demantspath und als Smirgel, welche zum Schleifen von Edelsteinen, Glaswaaren und verschiedenen Stahlwaaren benutzt werden. Künstlich erhält man die reine Alaunerde durch Fällen einer Lösung des Alauns (woher auch der Name) mit kohlensaurem Natron, wobei sich unter Entwicklung von Kohlensäure eine natronhaltige Alaunerde niederschlägt, welche nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniakwasser gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht wird; sie ist dann sehr zusammengesintert, giebt am Stahl Funken, ist geruch- und geschmacklos und löst sich nur schwierig in den stärksten Säuren, während sie als Hydrat, wie dieses durch Fällung der salzsauren Auflösung mit Ammoniakwasser als eine durchscheinende, kleisterartige, nach dem Trocknen feste, zusammenhängende, halbdurchscheinende, auf dem Bruche glänzende Masse erhalten wird, ungemein und selbst in den schwächsten Säuren löslich ist. Das Hydrat findet sich auch fossil als Gibsit und Diaspor, die aber nur mineralogisches Interesse haben. Die Salze der Alaunerde haben, wenn sie in Wasser löslich sind, einen schrumpfenden, süßlich säuerlichen Geschmack und werden alle in der Hitze zersetzt, wenn die Säure nicht feuerbeständig ist; die concentrirten Lösungen geben mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak krystallinische, aus Doppelsalzen bestehende Niederschläge; die verdünnteren Lösungen werden von reinen und kohlensauren und Schwefelalkalimetalle als Hydrate, häufig auch als ein basisches Salz, mitunter auch als eine Ver-

Aluminiumoxyd oder Alaunerde.

Vorkommen.

Darstellung.

Eigenschaften.

Hydrat.

Alaunerdesalze.

bindung der Alaunerde mit dem Alkali gefällt, die Niederschläge lösen sich aber immer in ätzenden feuerbeständigen Alkalien. Das wichtigste Alaunerdesalz ist die schwefelsaure Alaunerde oder vielmehr das Doppelsalz derselben mit schwefelsaurem Kali. Die kieselsaure Alaunerde macht die Basis der Töpferwaaren, des Steingutes, Porcellans u. s. w. aus.

Die schwefelsaure Alaunerde wird im reinen Zustand durch Lösen des Alaunerdehydrates in verdünnter Schwefelsäure, weniger rein durch Behandeln des möglichst kalk- und eisenfreien Thons mit Schwefelsäurehydrat bei 70°, längeres Stehen der Masse, Auslaugen und Verdampfen der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösung bis zur Syrupsconsistenz beim Abkühlen in perlmutterglänzenden, wasserhaltigen (Al_2O_3, 3 SO_3, 18 Aq) Blättchen erhalten, löst sich leicht in Wasser und entläßt in der Hitze fürerst das Wasser, später auch die Schwefelsäure. Sie verbindet sich mit den schwefelsauren Alkalien zu Doppelsalzen, welche im Allgemeinen Alaun genannt werden. Bei der Digestion mit Alaunerdehydrat nimmt sie von diesem auf und verwandelt sich in zwei-drittel schwefelsaure Alaunerde (Al_2O_3, 2 SO_3), die eine gummiähnliche, in Wasser lösliche, durch siedendes Wasser in schwefelsaure Alaunerde und Alaunerdehydrat zerfallende Masse darstellt. Drittel-schwefelsaure Alaunerde findet sich als ein wasserhaltiges (Al_2O_3, SO_3, 9 Aq.) Mineral bei Halle als Aluminit und wird durch Fällung des neutralen Salzes mit Ammoniak als ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten.

Kalialaun. Wird eine Auflösung von schwefelsaurer Alaunerde mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, welches in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und der langsamen Abkühlung überlassen in wasserhaltigen Oktaëdern krystallisirt, die neben schwefelsaurer Alaunerde auch schwefelsaures Kali

($Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24 Aq.$) enthalten und **Alaun**, im Speciellen auch **Kalialaun** genannt werden.

Darstellung.

Die Gewinnung des Alauns wird in den verschiedenen Ländern in besonderen Anstalten, auf den Alaunhütten, aus verschiedenen Materialien unternommen. In Italien, Frankreich und Ungarn findet sich ein aus Kieselerde, basisch-schwefelsaurer Alaunerde, schwefelsaurem Kali, Wasser und Eisenoxyd gemengtes Gestein, welches Alaunstein genannt und besonders in Italien auf Alaun benutzt wird, wobei man auf folgende Weise verfährt. Der Alaunstein wird schwach geröstet und in Haufen mit Wasser besprengt, wodurch er nach und nach zerfällt; nach 3 Monaten ist, bei täglichem Besprengen der Haufen mit Wasser, die Alaunbildung beendigt und die Haufen sind nach und nach zu einer schlammigen Masse zusammengesunken, welche in großen Siedegefäßen mit heißem Wasser ausgezogen werden. Die helle Lauge wird dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich meist cubische, zuweilen auch oktaëdrische Krystalle abscheiden, welche mit einer röthlichen Decke überzogen sind und als **römischer Alaun** in den Handel gebracht und besonders geschätzt werden, da diese Sorte Alaun ungemein rein und die röthliche Färbung nur durch in Wasser unlösliche Theile bedingt ist. Bei der Verwendung des Alaunschiefers, der Alaunerde oder erdigen Braunkohle zur Alaunbereitung muß der Lauge ein wohlfeiles Kalisalz zugesetzt werden, was bei dem Alaunstein nicht nothwendig ist. Die genannten Materialien bestehen nemlich aus kieselsaurer Thonerde, fein zertheiltem Schwefeleisen und einer größeren oder geringeren Menge Kohlenstoff. Sie werden geröstet und in Haufen der Luft ausgesetzt, wobei sich das Schwefeleisen oxydirt und die gebildete Schwefelsäure an die Thonerde tritt. Dieser Proceß kann zuweilen zwei Jahre hindurch dauern, wobei die Haufen bei trockner Witterung besprengt werden müssen; man legt deßhalb zu verschiedenen Zeiten solche Haufen an, um später die Alaunsiederei unausgesetzt vornehmen zu können. Nach Beendigung der Oxydation und der Zersetzung der kieselsauren Thonerde

werden die Haufen entweder auf ihren Lagerstätten, auf den sog. Halden, oder in Auslaugekasten mit Wasser behandelt und die ausgelaugte Masse abermals der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt. Die Lauge enthält neben schwefelsaurer Alaunerde auch schwefelsaures Eisenoxydul; um letzteres zu entfernen, wird sie im concentrirten Zustand der Einwirkung der Luft ausgesetzt, wobei sich das Oxydulsalz nach und nach in ein basisches Oxydsalz verwandelt. Nach der Klärung wird die concentrirte Lauge entweder mit einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium, wie sie bei der Seifenbereitung beim Aussalzen der Kaliseife als Nebenprodukt auftritt, oder mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali, dem Nebenprodukt von der Bereitung der Salpetersäure aus Salpeter durch Schwefelsäure, vermischt, wobei sich das Doppelsalz in pulveriger Form als sog. Alaunmehl abscheidet. Bei Zusatz von Chlorkalium wird dieses durch das vorhandene schwefelsaure Eisenoxyd in schwefelsaures Kali (und Chloreisen) verwandelt. Das erhaltene Alaunmehl wird mit kaltem Wasser abgewaschen, dann in heißem Wasser gelöst und hierauf in geeigneten Gefäßen der Krystallisation überlassen, nach Beendigung derselben aber die Mutterlauge abgelassen und das Salz getrocknet; unternimmt man die Krystallisation in Fässern, so können diese nachher aus einander geschlagen werden und der Alaun hat nach Außen die Form der Fässer und ist so zusammenhängend, daß er ohne weitere Verpackung in den Handel gebracht werden kann. In manchen Gegenden bereitet man auch den Alaun aus Thon, indem man diesen lange Zeit der Einwirkung der Schwefelsäure aussetzt und die später mit Wasser erhaltene Lauge mit schwefelsaurem Kali vermischt, das gebildete Alaunmehl aber durch Auflösen in kochendem Wasser u. s. w. zur Krystallisation bringt.

Eigenschaften.

Der Alaun krystallisirt in Oktaëdern von oft beträchtlicher Ausdehnung; sehr häufig sitzen mehrere auf einander, wobei die oberen immer kleiner als die unteren sind; er verwittert an der Luft nur oberflächlich, schmilzt leicht in sei-

nem Krystallwasser, entläßt dieses bei weiterem Erhitzen und verwandelt sich in eine weiße, schwammige, lockere Masse, welche gebrannter Alaun genannt wird; bei stärkerer Erhitzung giebt er auch die Schwefelsäure der schwefelsauren Alaunerde in Form von schwefeliger Säure und Sauerstoffgas ab und es hinterbleiben Alaunerde und schwefelsaures Kali; er löst sich in 18 Th. kaltem und weniger als dem gleichen Gewicht kochendem Wasser.

Anwendung.

Der Alaun hat eine sehr verbreitete Anwendung theils als solcher, theils durch salpetersaure, salzsaure oder essigsaure Salze zersetzt als salpetersaure, salzsaure oder essigsaure Alaunerde in der Färberei und Kattundruckerei, zur Bereitung von Lackfarben, in der Weißgerberei, zum Reinigen des Fettes und Talges, als feuerschützendes Mittel, zur Vertilgung der Wanzen u. s. w.

Basischer Kali-Alaun.

Wird eine Auflösung des Alauns so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali vermischt, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren ungelöst bleibt, so erhält man beim Verdampfen der hellen Flüssigkeit cubische Krystalle, welche reicher an Alaunerde sind als der gewöhnliche Alaun und sich dadurch vor diesem auszeichnen, daß sie im gelösten Zustand als Beizmittel in der Färberei und Kattundruckerei die Zeuge nicht mürbe machen und auf die aufgetragenen Farben nicht verändernd wirken.

Natronalaun.

Wird zu einer Auflösung der schwefelsauren Alaunerde, sie mag auf die eine oder andere der oben angegebenen Weisen gewonnen worden sein, eine Auflösung von schwefelsaurem Natron gesetzt, so bildet sich kein Niederschlag, aber beim Verdunsten der gemischten Lösungen entstehen ebenfalls oktaëdrische Krystalle, die ganz die Zusammensetzung des Kalialauns haben, nur daß das Kali durch Natron vertreten ist ($Al_2O_3, SO_3 + NaO, SO_3 + 24 Aq.$); sie sind also Natronalaun und unterscheiden sich von dem Kalialaun durch die ungemeine Löslichkeit in kaltem Wasser und dadurch, daß sie an der Luft vollständig zu einem weißen Pulver

zerfallen. Der Natronalaun kann übrigens wie der Kalialaun benutzt werden.

Ammoniakalaun.

Wird statt des schwefelsauren Natrons schwefelsaures Ammoniak zu einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurer Alaunerde gesetzt, so scheidet sich ein klein-krystallinisches Pulver ab, welches beim Lösen in kochendem Wasser und Abkühlen oktaëdrische Krystalle giebt, in denen das Kali durch Ammoniumoxyd vertreten ist ($Al_2O_3, 3SO_3 + H_4NO, SO_3 + 24 Aq.$); sie stellen demnach den Ammoniakalaun dar, der mitunter statt des Kalialauns in den Handel kommt, sich aber leicht dadurch erkennen läßt, daß er in Berührung mit den ätzenden Alkalien Ammoniak entwickelt.

Kieselsaure Alaunerde.

Kieselsaure Alaunerde findet sich in großen Massen und in in sehr verschiedenen Formen der Zusammensetzung und des Aggregatzustandes, so wie auch in verschiedenen Farben im Mineralreich, z. B. als Röthel, Lehm, Thonmergel, Töpferthon, Walkererde, als plastischer Thon, Kaolin oder Porcellanerde u. s. w. und wird zur Fabrikation irdener Geschirre von gewöhnlichem Töpfergeschirre bis zum feinsten Porcellan, von Pfeifen, Ziegeln, Mauersteinen u. s. w. benutzt.

Thon.

Im gemeinen Leben wird die zur Darstellung von Geschirren und dergl dienende kieselsaure Alaunerde Thon (woher auch der Name Thonerde) genannt. Dieser verdankt seine charakteristischen Eigenschaften, seine Weiche und Fettigkeit, seine Zähigkeit bei der Vermengung mit Wasser, seine Bildbarkeit, das Schwinden und Zusammenbacken beim Trocknen oder Brennen der darin befindlichen kieselsauren Alaunerde und er ist um so fetter, je mehr er, und um so magerer, je weniger er davon enthält. Er ist im reinen Zustand im Ofenfeuer nicht schmelzbar und brennt sich vollkommen weiß, wird aber durch Vermengung mit Kalk, Magnesia, Gyps, Flußspath oder Schwerspath mehr oder weniger schmelzbar. Wegen der Beimengung von Kalk- und Kieselerde ist aber nicht jeder Thon unschmelzbar und er wird je nach

seiner Reinheit und davon abhängenden Schmelzbarkeit zu verschiedenen Geschirren und anderen Gegenständen benutzt.

Dachziegeln und Backsteine.

Die schlechteren, gefärbten Thonsorten werden zur Bereitung von Backsteinen oder Mauersteinen und Dachziegeln benutzt. Der Thon wird mit Wasser eingeteigt, mit Sand vermischt und die Masse in Formen gestrichen; die geformten Ziegeln oder Steine müssen fürerst lufttrocken werden, worauf sie in den Ziegelofen kommen und hier einer je nach der Natur des verarbeiteten Thons verschieden hohen Temperatur ausgesetzt werden. In den sog. Feldziegeleien werden die geformten und lufttrocknen Backsteine nur in der Weise über einander gesetzt, daß Kanäle dazwischen bleiben, welche mit dem Brennmaterial angefüllt und angezündet werden. Ziegeln und Steine aus kalkhaltigem Thon schmelzen leicht und dürfen daher auch nur schwach gebrannt werden, weßhalb sie aber auch weniger der Einwirkung der Feuchtigkeit widerstehen und leicht verwittern.

Töpfergeschirre.

Der gewöhnliche feuerfeste Thon dient zur Darstellung der Töpfergeschirre; er wird zu diesem Behufe fürerst geschlemmt und längere Zeit im Keller unter öfterem Umtreten gelassen, bis er die gehörige plastische Consistenz hat, worauf man ihn erst auf der Scheibe zu Gefäßen formt, welche an der Luft im Schatten allmählig getrocknet, dann mit der Glasur überzogen und hierauf im Töpferofen gebrannt werden. Aus gutem feuerfesten Ton bereitet man auch mit Zusatz von Sand Schmelztiegel und Retorten, aus reinem ungefärbten Ton die Tabakspfeifen, unter denen die holländischen, unter den Schmelztiegeln und Retorten die hessischen die besten sind und letztere weit verführt werden.

Fayençe.

Wird das Töpferzeug aus einem reineren und feineren Thon angefertigt und mit einer guten Glasur überzogen, so erhält man die Fayençe oder das unächte Porcellan. Der Thon muß dazu durch Schlemmen und Kneten gehörig vorbereitet sein und die daraus verfertigten Geschirre müssen nach dem Trocknen fürerst für sich schwach gebrannt

werden, worauf man sie mit dem in Wasser aufgerührten Glasurpulver (gewöhnlich auf 1 Theil Quarzsand ¾ Th. Pottasche, 2 Th. Bleioxyd und 1 bis 1¼ Th. Zinnoxyd) durch Eintauchen in den Brei überzieht, wieder trocken werden läßt und nun zum zweiten Male einer Hitze aussetzt, welche hinreichend ist, das aufsitzende Glasurpulver in Fluß zu bringen, wobei zugleich die eigentliche Thonmasse sich hart brennt.

Steingut. Das ächte Steingut oder Steinporcellan wird aus einem Thon bereitet, welcher entweder für sich oder durch Zusätze dahin gelangt, daß er bei starkem Feuer zusammensintert, jedoch nicht wirklich schmilzt; die Glasur wird auf demselben dadurch hervorgebracht, daß man bei der Weißglühhitze des Ofens an verschiedenen Stellen Kochsalz einwirft, wodurch die bereits S. 480. angeführte Verglasung entsteht. Zu fetter Thon wird durch gepulverten Quarz, auch durch Mergel, Flußspath, Kreide u. s. w. zur Steingutfabrikation tauglich gemacht.

Porcellan. Das Porcellan ist dasjenige Töpferzeug, welches im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, hart, aber nicht spröde ist, ziemlichen Temperaturwechsel verträgt, auf dem Bruche fein, dicht und matt, aber nicht glasig ist und eine eigenthümliche Durchscheinbarkeit besitzt. Zu seiner Darstellung können verschiedene Thonarten verwendet werden, wobei man aber auch verschiedene Porcellansorten erhält. Ein zum Porcellan zu verarbeitender Thon muß sich vollkommen weiß brennen lassen und an und für sich oder absichtlich Beimengungen enthalten, welche im Feuer anfangen zu verglasen. Am besten eignet sich derjenige Thon zur Porcellanfabrikation, welcher durch Verwitterung von Feldspath ($KO [NaO], SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$) entstanden ist; er wird gehörig sortirt, sorgfältig geschlemmt, wieder getrocknet und nach dem Sieben mit feinem Quarzpulver und gebranntem Gyps vermengt, dann mit Wasser zu einem Teig angeknetet und dieser unter häufigem Durchkneten oft Jahre lang sich überlassen, worauf man aus ihm die Geschirre und andere Gegenstände formt und diese nach dem Trocknen fürerst mäßig in Kapseln brennt, um ihnen eine gewisse Fe-

stigkeit zu geben. Sie werden hierauf mit der Glasur, welche aus einem leicht-flüssigen Gemische von Hornstein, Gyps und Porcellanscherben besteht, das zuvor zusammengeschmolzen und nach dem Feinpulvern mit Wasser zu einem Brei angerührt worden ist, durch Eintauchen in den Brei überzogen und nach dem Trocknen in Kapseln der stärksten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt.

Bimsstein.

Als vorwaltend aus kieselsaurer Alaunerde bestehend ist noch der Bimsstein anzuführen, welcher zum Abschleifen und Poliren verschiedener Gegenstände benutzt wird.

Ultramarin.

In einer eigenthümlichen Art ist die kieselsaure Alaunerde in dem Ultramarin enthalten, welcher aus Alaunerde, Kieselerde, Kalk, Natron, Schwefel und wasserfreier Schwefelsäure besteht, natürlich in dem hoch geschätzten Lasurstein vorkommt und jetzt auch von ausgezeichneter Schönheit künstlich durch schwaches Glühen eines Gemenges aus 6 Th. Porcellanerde, 9 Th. Schwefel und 8 Th. wasserfreiem schwefelsauren Natron bereitet wird, wobei jedoch noch gewisse, von den Fabrikanten geheim gehaltene Handgriffe und Vorsichtsmaßregeln zu beachten sind.

Verhalten der Alaunerde gegen Alkalien;

Gegen die eigentlichen und erdigen Alkalien verhält sich die Alaunerde wie eine Säure, indem sie von jenen in ziemlicher Menge gelöst wird und mit ihnen die alaunsauren Alkalien bildet. Gießt man zu einer Alaunlösung ätzende Kalilauge, so entsteht ein Niederschlag, der sich aber in einem Ueberschuß der Kalilauge vollkommen wieder löst und eine Flüssigkeit darstellt, welche sich als ein ausgezeichnetes Beizmittel benutzen läßt und das Kali so fest gebunden enthält, daß es nicht auf Krapproth verändernd wirkt. Diese Flüssigkeit hat auch die merkwürdige Eigenschaft, beim Vermischen mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali eine starre, durchschimmernde Masse zu bilden, welche nach und nach in eine wässerige Lösung von reinem Kali und in erdige, aus Kieselerde, Alaunerde und Kali bestehende Masse zerfällt.

gegen fette Oele.

Das Alaunerdehydrat läßt sich auch mit einer gewissen Quantität Oel zu einer durchscheinenden, beinahe farblosen Ver-

bindung vereinigen, und man benutzt diese Eigenschaft, um Farben, die sich beim Eintauchen der Palette in Wasser vom Oel trennen, diesen Uebelstand zu nehmen. Ueberhaupt äußert die Alaunerde eine große (mechanische) Anziehungskraft zu fetten Körpern und es ist eine bekannte Sache, daß mit Wasser angerührter Thon zur Beseitigung von Oel- und Fettflecken in Kleidungsstücken, Holzwerk und dergleichen benutzt wird.

Chloralumium.

Das Chloralumium ist in der wässerigen oder sauren Lösung durch Sättigen der Salzsäure mit Alaunerdehydrat darstellbar; versucht man es aber durch Verdunsten wasserfrei darzustellen, so zerfällt die Lösung zuletzt in verdampfende Salzsäure und zurückbleibende Alaunerde. Läßt man hingegen über ein stark glühendes Gemenge von Alaunerde und Kienruß trocknes Chlorgas streichen, so entsteht neben Kohlenoxyd auch wasserfreies Chloralumium als eine grünliche, krystallinische, leicht schmelzbare und flüchtige, an der Luft stark rauchende Masse, welche zur Darstellung des Alumiums mittels Kalium dient.

Anderweite Erden.

Die Beryllerde, welche eine der Alaunerde analoge Zusammensetzung hat, findet sich als Silicat und mit kieselsaurer Alaunerde im Smaragd, Beryll und Chrysoberyll, die Zirkonerde, ebenfalls der Alaunerde analog zusammengesetzt, als Silicat im Zirkon, Hyacinth und Eudialyt, die Yttererde, welche aus gleichen Mischungsgewichten Metall und Sauerstoff besteht, mit Kohlensäure, Phosphorsäure, Titansäure und Kieselsäure verbunden in mehreren Mineralien und hat zum Begleiter die ihr analog zusammengesetzte Terbinerde und Erbinerde. Auch die Thorerde hat eine den letzteren Erden analoge Zusammensetzung und findet sich nur in wenigen Mineralien, und in einem Mineral, dem Cerit, sind außer dem Lanthan und Didym noch ein drittes Metall enthalten, welches Cerer heißt und mit Sauerstoff zwei salzfähige Oxyde bildet.

Dreiundzwanzigste Vorlesung.

Ueber die Erzmetalle.

Erzmetalle oder **schwere Metalle** werden alle diejenigen Grundstoffe genannt, welche außer den gewöhnlichen metallischen Eigenschaften, nemlich Glanz, völlige Undurchsichtigkeit, Leitung für Wärme und Elektricität und Brennbarkeit, auch ein hohes specifisches Gewicht und eine größere Beständigkeit als die bereits abgehandelten Metalle haben. Die physischen Haupteigenschaften der wichtigsten Metalle dieser Gattung sind:

	Specifisches Gewicht.	Farbe und Struktur.	Verhalten unter d. Hammer	Verhalten im Feuer.
Mangan	8,013	Grauweiß und feinkörnig	spröde	sehr schwerflüssig
Eisen	7,84	bläulich-grau und faserig	dehnbar	fast unschmelzbar
Nickel	8,28—8,93	silberweiß	dehnbar	strengflüssig
Kobalt	8,48—8,7	röthlich-weiß-grau, faserig	etwas hämmerbar	sehr strengflüssig
Kupfer	8,92—8,95	roth und feinfaserig	sehr dehnbar	schmelzbar
Uran	?	silberglänzend	etwas dehnbar?	schweißbar
Zink	6,87—7,19	bläulich-weiß, großblättrig	halbgeschmeidig, bei 100° vollkommen streckbar	leicht schmelzbar und flüchtig
Cadmium	8,6—9,0	zinnweiß, stark glänzend, faserig	weich und biegsam	leicht schmelzbar und flüchtig
Blei	11,445	bläulich-weiß, faserig	weich und hämmerbar	sehr leicht flüssig
Wismuth	6,799	röthlich-weiß, großblättrig	sehr spröde	leicht schmelzbar und etwas flüchtig
Quecksilber	13,535—13,613	rein weiß, tropfbarflüssig	bei — 40° hämmerbar	bei 350° flüchtig

	Specifisches Gewicht.	Farbe und Struktur.	Verhalten unter d. Hammer.	Verhalten im Feuer.
Silber	10,47—10,51	rein weiß und faserig	weich und dehnbar	schmelzbar
Platin	21,4—21,7	silberweiß	sehr geschmeidig	unschmelzbar, aber schweißbar
Gold	19,4—19,6	glänzend-gelb und feinfaserig	sehr dehnbar	schmelzbar
Zinn	7,29	glänzend-weiß und faserig	dehnbar	sehr leicht flüssig
Chrom	5,9	zinnweiß oder weißgrau	sehr spröde	sehr schwer schmelzbar.

Die Erzmetalle sind theils von basischer, theils von saurer Natur, d. h. viele derselben bilden mit Sauerstoff basische Oxyde, andere aber Säuren, viele jedoch auch Basen und Säuren, so daß darin kein bestimmter Unterschied gemacht werden kann. In Nachfolgendem sind sie in der Weise geordnet, daß die vorzugsweise mächtige Metallsäuren bildenden Metalle hinter den vorzugsweise Basen bildenden Metallen beschrieben werden.

Mangan. Das Mangan findet sich in der Natur mit 1, $1\frac{1}{2}$ und 2 Misch.-Gew. Sauerstoff verbunden als Oxydul, Oxyd und Superoxyd, welches letztere der bekannte Braunstein ist. Bloß dieser, welcher sehr häufig krystallisirt und mitunter auch in der Ackererde und in Pflanzenaschen vorkommt, findet Anwendung, indem er zur Darstellung des Sauerstoffgases, des Chlorgases und zum Färben und Entfärben des Glases dient. Alle Manganoxyde charakterisiren sich dadurch, daß sie beim Glühen mit Kalihydrat unter dem Zutritt der Luft eine grüne Verbindung bilden, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst, welche Farbe sich aber allmählig in Purpurroth und Rosenroth verwandelt. Wegen dieser Farbenveränderung nannte man diese Verbindung früher mineralisches Chamäleon; sie ist mangansaures Kali (KO, MnO_3) und verwandelt sich unter Abscheidung von

Superoxyd in übermangansaures Kali (KO, Mn_2O_7), welches krystallisirbar ist.

Eisen.

Das Eisen ist das ausgebreitetste Metall, welches sich nur in den Meteorsteinen gediegen, auf unserem Planeten aber stets nur verbunden 1) mit Sauerstoff als Oxydul und Oxyd (FeO und Fe_2O_3), 2) mit Sauerstoff und verschiedenen Säuren verbunden als salzige Eisenerze und 3) mit Schwefel als FeS, Fe_2S_3 und FeS_2 vorfindet.

Gewinnung.

Man stellt das Eisen im Großen aus solchen Erzen dar, welche Eisenoxydul oder Eisenoxyd enthalten oder gänzlich daraus bestehen, wie z. B. aus dem Glaskopf, Magneteisenstein und Eisenspath. Diese Erze werden gröblich zerpocht, dann mit Kohle und einem das Schmelzen der Erze befördernden Zuschlag, z. B. unter Zusatz von Kalk in hohe Schachtöfen oder Hohöfen geschichtet und durch starkes Gebläse bis zum Weißglühen erhitzt.

Roheisen.

Das desoxydirte Eisen, welches aus der glühenden Masse abfließt und sich am unteren Theile des Ofens ansammelt und ausgeschöpft oder abgelassen wird, heißt Roh- oder Gußeisen und enthält Kohle, Mangan, Chrom, Calcium, Alumium, Kiesel und zuweilen auch Schwefel und Phosphor.

Frisch- oder Schmiedeeisen.

Das Gußeisen wird durch partielle Oxydation, in dem sog. Frischproceß, gereinigt, wobei die fremdartigen Stoffe oxydirt und als Schlacke (Frischschlacke) getrennt werden, während das reine Eisen als Frisch- oder Schmiedeeisen schmiedbar zurückbleibt und nachher auf dem Ambos durch Hämmern in Stabeisen verwandelt wird.

Eigenschaften.

Das Stabeisen ist magnetisch, von grauweißer Farbe, nach dem Poliren stark glänzend, härter und spröder als jedes andere Metall, läßt sich zu Platten ausschlagen und zum feinsten Drath ausziehen, wird in der Rothglühhitze weicher und ist in der Weißglühhitze schweißbar, aber nicht schmelzbar.

Stahl.

Wird das Stabeisen in dünnen Stangen in einem Raume

von Kohlenwasserstoffgas stark geglüht oder mit Kohlenpulver geschichtet und in steinernen Kästen oder Tiegeln 3—8 Tage lang der Rothglühhitze ausgesetzt, so nimmt es wieder etwas Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Stahl, Cementir= oder Brennstahl genannt, welcher durch Schmelzen mit etwa $\frac{1}{30}$ Glaspulver in einem bedeckten Tiegel den Gußstahl giebt. Durch Zusammenschmelzen von 8—10 Th. Cementirstahl mit 1 Th. aluminiumhaltigen Eisen erhält man den indischen Stahl oder Wootz, welcher ausgezeichnet hart und durch Säuren oberflächlich damascirt wird. Der Meteorstahl wird durch Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Stahl mit Nickel und Kobalt erhalten. Der Stahl selbst ist weißer und leichter schmelzbar als Eisen, läßt sich in der Rothglühhitze schmieden und wird weicher, wenn er langsam erkaltet, aber härter, elastischer und spröder, wenn er rasch abgekühlt wird.

Eigenschaften.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Das Einfach= und Anderthalb=Schwefeleisen (letzteres Magnetkies genannt) verwittern an der Luft und verwandeln sich nach und nach unter Aufnahme von Sauerstoff in neutrales oder saures schwefelsaures Eisenoxydul, welches als neutrales Salz in wasserhaltigen (FeO, SO_3, 6 Aq.) meergrünen Rhomboëdern krystallisirt und Eisenvitriol, grüner Vitriol oder Kupferwasser genannt wird. Es verliert beim Erhitzen sein Wasser und nimmt dabei, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist, Sauerstoff auf und verwandelt sich in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, welches in der Glühhitze Schwefelsäure abgiebt und rothes Eisenoxyd hinterläßt, das gewaschen und geschlemmt das Englischroth oder Braunroth darstellt. Der Eisenvitriol wird vorzüglich in den Färbereien zur Erzeugung von grauer und schwarzer Farbe und zur Desoxydation des Indigos bei der Küpenbereitung benutzt. Dieses Salz und alle anderen Verbindungen des Eisenoxyduls und Eisenoxydes fällen im gelösten Zustand Galläpfelauszug schwarzblau (Tinte) und bilden mit Blutlaugensalz hell= oder dunkelblaue Niederschläge, welche das Pariser= oder Berlinerblau darstellen.

Doppelt-Schwefeleisen, welches im Mineralreich als Schwefelkies vorkommt, wird zur Gewinnung des Schwefels und des Eisenvitriols benutzt, indem es beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Schwefel abgiebt und dann die Eigenschaft erhält, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen.

Nickel. Das Nickel findet sich im Kupfernickel und in der Kobaltspeise der Blaufarbenwerke mit Arsen verbunden, gediegen auch im Meteoreisen und oxydirt im Chrysopras. Es dient zur Bereitung des künstlichen Meteorstahles und des Suhler und chinesischen Weißkupfers (Argentan benannt), welches letztere aus 54 Th. Kupfer, 29 Th. Zink und 17 Th. Nickel besteht und jetzt sehr häufig zu mancherlei Geräthschaften, Verzierungen u. s. w. benutzt wird.

Kobalt. Das Kobalt findet sich verbunden 1) mit Sauerstoff in dem braunen, schwarzen oder violetten Erdkobalt, und 2) mit Schwefel, Arsen und anderen Metallen im Kobaltkies, Spießkobalt und Glanzkobalt. Es wird in seinem oxydirten Zustande benutzt: 1) zur Bereitung des Kobaltglases, welches im gepulverten Zustande Smalte heißt und durch Zusammenschmelzen von gerösteten Kobalterzen mit Sand und Pottasche erhalten wird, 2) zur Darstellung des statt des Ultramarins früher häufig gebrauchten Kobaltblaues, welches eine Verbindung des Kobaltoxydes mit Alaunerde ist, und 3) zur Darstellung der sympathetischen Tinte, welche man durch Auflösen des Oxydes in verdünnter Salzsäure erhält und die unsichtbaren Schriftzüge erst beim Erwärmen mit blauer Farbe hervortreten läßt.

Kupfer. Das Kupfer findet sich gediegen und besonders in großen Massen in Nordamerika an den Ufern des Kupferflusses und verbunden 1) mit Sauerstoff als Oxydul (Cu_2O) im Rothkupfererz, 2) mit Sauerstoff und Säuren in verschiedenen Salzkupfererzen, 3) mit Schwefel im Kupferkies und 4) mit einigen anderen Metallen und Erzen. Es wird in Deutschland und Schweden aus dem Kupferkies durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit Kohle und Quarz

Gewinnung.

dargestellt und in Ungarn aus kupfervitriolhaltigen Wässern durch Eisen abgeschieden.

Kupferoxyd.

Das Kupfer verbindet sich mit ½ Misch.-Gew. Sauerstoff zu Oxydul (Cu_2O) und mit 1 Misch.-Gew. zu Oxyd (CuO); letzteres entsteht, wenn Kupfer unter dem Zutritt der Luft lange und stark erhitzt wird und bildet die Grundlage vieler nützlicher Kupfersalze; die wichtigsten derselben sind:

1) das kohlensaure Kupferoxyd als

CuO, CO_2, $2\,CuO, CO_2$ und $2\,CuO, CO_2, Aq.$,

2) das schwefelsaure Kupferoxyd $= CuO, SO_3, 5\,Aq.$,

3) das Scheel'sche Grün $= 2\,CuO, AsO_3$,

4) der bläuliche Grünspan $= 2\,CuO, \overline{A}, 6\,Aq$,

5) der grünliche Grünspan $= 4\,CuO, 3\,\overline{A}, 3\,Aq.$,

6) der destillirte Grünspan $= CuO, \overline{A}, Aq.$,

7) das Schweinfurther Grün $= 4\,CuO, \overline{A}$ *), AsO_3.

Eine Verbindung von Kupferoxydhydrat mit Kupferchlorür ist Braunschweiger Grün, welches durch Einwirkung von in Wasser gelöstem Salmiak auf Kupfer erzeugt wird.

Verhalten der Kupfersalze.

Alle in Wasser löslichen Kupfersalze werden durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Blutlaugensalz purpurfarben und durch Eisen metallisch gefällt und geben mit Ammoniakwasser einen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welches beim Erhitzen in der Flüssigkeit unter Abgabe des Wassers schwarz wird und sich in einem Ueberschuß von Ammoniakwasser mit lasurblauer Farbe auflöst.

Anwendung des Kupfers.

Das Kupfer wird unvermischt zur Verfertigung von Gefäßen mannichfaltiger Art, zu Münzen und zum Beschlagen der Seeschiffe benutzt. Da es in Berührung mit Salz- oder

*) $\overline{A}$ ist die chemische Bezeichnung für die wasserfreie Essigsäure.

Seewasser positiv elektrisch und dann leicht zerstört wird, so pflegt man die zum Küchengebrauch bestimmten Gefäße zu verzinnen und die zum Beschlagen der Schiffe dienenden Kupferplatten mit gußeisernen Nägeln zu befestigen, wodurch das Kupfer negativ elektrisch gemacht und gegen die Zerstörung geschützt wird. Verbunden dient es 1) mit Zink zur Bereitung des Messings (CuZn) und des Tombacks, Similors oder Prinzmetalles (Cu_2Zn), 2) mit Zinn zur Bereitung des Glocken- und Kanonenmetalles, des Long-Longs oder des chinesischen Glockenmetalles und desjenigen Metalles, welches von den Alten zur Darstellung ihrer Offensiv- und Defensivwaffen, so wie anderer schneidenden Werkzeuge benutzt wurde, 3) mit Nickel und Zink zur Darstellung des Argentans, und 4) mit Arsen zur Bereitung des Weißkupfers.

Uran. Das **Uran** findet sich im oxydirten Zustande in der Pechblende und im Uranglimmer und wird als Oxyd bei der Porcellanmalerei benutzt.

Zink. Das **Zink** findet sich mit Sauerstoff und Kohlensäure oder Kieselsäure verbunden im Galmei und mit Schwefel verbunden in der Zinkblende vor; es wird aus dem mit Kohlenpulver vermengten Galmei durch Destillation gewonnen.

Eigenschaften. Das Zink läßt sich bei der Temperatur des kochenden Wassers schmieden, walzen und zu Drath ziehen, wird aber bei 200° so spröde, daß es sich pulverisiren läßt. Es schmilzt bei 600° und verwandelt sich bei anfangender Weißglühhitze in Dampf, welcher sich bei Zutritt der Luft entzündet und mit weißer Flamme zu **Zinkoxyd** (ZnO) verbrennt. Das Zink verhält sich gegen die meisten Erzmetalle positiv elektrisch und bildet in Berührung mit Kupfer, Silber oder Gold oder auch metallähnlicher Kohle und einer Säure die sog. galvanischen Ketten, d. h. viele solche Ketten mit einander verbunden, bilden die galvanische Säule, die als eine Quelle von Elektricität betrachtet werden kann. Die vortheilhafteste elektrische Combination ist Zink mit verdünnter Schwefelsäure umgeben und Coakscylinder mit Salpetersäure getränkt.

Chemisches Verhalten.

Das Zink löst sich in den gewöhnlichen wasserhaltigen Säuren unter Entwicklung von Wasserstoffgas und wird aus diesen Lösungen durch kohlensaure Alkalien als ein weißes Pulver niedergeschlagen, welches Zinkweiß heißt und in der Malerei statt des Bleiweißes benutzt wird. Die Auflösung des Zinkes in Säuren mit mehr oder weniger Kobaltauflösung vermischt, giebt mit kohlensaurem Alkali einen röthlichen Niederschlag, welcher beim Glühen glänzend grün wird und Kobaltgrün oder Rinmanns Grün heißt. Man erhält dieselbe Farbe unter einer schönen feuersprühenden Erscheinung, wenn man salpetersaures Kobaltoxyd mit essigsaurem Zinkoxyd vermischt eindampft und trocken weiter erhitzt. Die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure giebt beim Verdunsten schwefelsaures Zinkoxyd, auch bekannt als weißer Vitriol, Zinkvitriol oder Galitzenstein, welcher mitunter, namentlich in Frankreich, bei der Raffination des Zuckers verwendet wird, was aber gänzlich zu verwerfen ist, da er, wie alle löslichen Zinksalze, brechenerregend und in großen Gaben giftig wirkt.

Anwendung.

Das metallische Zink wird zu vielerlei Zwecken verwendet, wie zur Entwicklung des Wasserstoffgases und in Blechform zur Bildung elektrischer Combinationen, zum Dachdecken, zur Verfertigung von Röhren, Rinnen, Badewannen u. s. w. und zur Umwandlung des Kupfers in Messing.

Cadmium.

Das Cadmium ist ein häufiger Begleiter des Zinks und nur insofern von Interesse, daß seine Schwefelverbindung, erhalten durch Zersetzung eines gelösten Cadmiumoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, als eine schön gelbe Malerfarbe und zur Erzeugung grüner Farben aus blauen Körpern vorgeschlagen worden ist.

Blei.

Das Blei findet sich in der größten Menge mit Schwefel verbunden im Bleiglanz und wird aus diesem Erze durch lang anhaltendes Rösten und nachheriges Schmelzen mit Kohle und Kalk gewonnen.

Bleioxyde.

Wird das Blei unter dem Zutritt der Luft stark und

anhaltend erhitzt, so verwandelt es sich fürerst in ein graues Pulver (Bleiasche), dann in gelbes Oxyd (PbO), Massikot oder Bleiglätte genannt, und endlich in rothes Oxyd (Pb_2O_3), welches Mennige heißt und durch Salpetersäure in sich lösendes Oxyd und in braunes Superoxyd ($Pb_2O_3 + NO_5 = PbO, NO_5 + PbO_2$) zerlegt wird; das gelbe und rothe Bleioxyd werden als Malerfarben benutzt und dienen zur Darstellung verschiedener Bleioxydsalze, wie des kohlensauren (Bleiweiß), kieselsauren (Flintglas), des chromsauren (Chromgelb) und essigsauren (Bleizucker) Bleioxydes. Das Chlorblei (PbCl) bildet mit 7 Misch.-Gew. Bleioxyd zusammengeschmolzen eine krystallinische Masse, welche beim Zerreiben ein gelbes, als Casselergelb bekanntes Pulver giebt.

Anwendung.

Das metallische Blei dient zu verschiedenen Zwecken, z. B. zum Dachdecken, zum Abtreiben des Silbers und Goldes, zur Bereitung verschiedener Lothe und Metallmischungen, wie z. B. des chinesischen Theebüchsenmetalles, und mit Arsen verbunden zur Schrotfabrikation, mit Antimon verbunden zum Schriftletternmetall.

Wismuth.

Das Wismuth findet sich gediegen, geschwefelt und oxydirt und wird im Großen durch Aussaigern des gediegenen Wismutherzes oder durch Rösten und Glühen seiner Erze mit Kohle gewonnen. Es löst sich in starker Salpetersäure; die Lösung läßt beim Vermischen mit viel Wasser einen weißen, krystallinisch-pulverigen Niederschlag fallen, welcher basisches salpetersaures Wismuthoxyd ist und unter dem Namen Wismuthweiß oder Blanc d'Espagne als Schminke gebraucht wird, wozu er aber nicht tauglich ist, da er schädlich auf die Haut wirkt und in schwefelwasserstoffhaltiger Luft sich bräunt.

Anwendung.

Das metallische Wismuth wird insbesonders zur Bereitung leichtflüssiger Lothe für Klempnerarbeiten und zu einer aus 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn bestehenden Legirung benutzt, welche schon beim Kochpunkt

des Wassers schmilzt und zum Abdrücken der Oberfläche organischer Gebilde dient; die Legirung zum Abklatschen (Abprägen) der Münzen, Medaillen u. s. w., welche auf galvanischem Wege copirt werden sollen, besteht ebenfalls aus 8 Th. Wismuth, 8 Th. Blei und 3 Th. Zinn.

Quecksilber.

Das Quecksilber findet sich gediegen in den Bergwerken von Idria, Moschellandsberg, in Spanien und Peru und mit Schwefel verbunden als Zinnober, welcher ein steter Begleiter des gediegenen Quecksilbers ist und im Großen entweder durch Rösten oder durch Destillation mit Kalk oder Eisen auf Quecksilber benutzt wird.

Verbindungen.

Das Quecksilber bildet mit dem Sauerstoff (und den meisten übrigen nicht metallischen Stoffen) zwei Verbindungen, nemlich ein olivengrünes Oxydul (Hg_2O), und ein rothes, als rothes Quecksilberpräcipitat bekanntes Oxyd (HgO), welche sich beide bilden und lösen, wenn Quecksilber mit einer geringeren oder größeren Menge Salpetersäure kalt oder warm behandelt wird. Das salpetersaure Quecksilberoxyd giebt beim Vermischen mit Weingeist und concentrirter Salpetersäure unter heftigem Aufbrausen einen krystallinischen Absatz, welcher wegen seiner ungemein leichten Zersetzbarkeit sehr vorsichtig zu behandeln ist, Knallquecksilber heißt und eine Verbindung von sog. Knallsäure (zweibasische Cyansäure) mit Quecksilberoxyd ist; er dient zur Darstellung der Kupferzündhütchen. Mit $\frac{1}{2}$ Misch.-Gew. Chlor bildet das Quecksilber das Chlorür (Hg_2Cl), welches als Calomel therapeutisch verwendet wird, und mit 1 Misch-Gew. Chlor das Chlorid ($HgCl$), welches als ätzender Quecksilbersublimat bekannt und ungemein giftig ist; beide Chlorverbindungen sind unzersetzt flüchtig, während die Oxyde beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff zerfallen. Mit Schwefel verbindet sich das Quecksilber zu schwarzem Schwefelquecksilber (HgS), welches durch Sublimation ohne Veränderung seiner Bestandtheile roth und in Zinnober verwandelt wird. Dieser wird auch jetzt häufig und von ausgezeichneter Schönheit auf nassem Wege dargestellt, indem man Quecksilber mit einer Auflösung von Schwe-

felleber (KS_3 oder KS_5) in gelinder Wärme behandelt, wobei sich erst ein braunrother Zinnober bildet, der aber durch nachheriges Digeriren mit Aetzkalilauge glänzend roth wird; er dient als Malerfarbe.

Anwendung.

Das Quecksilber wird wegen seiner gleichmäßigen Ausdehnung durch die Wärme zur Darstellung von Thermometern und wegen seiner Beweglichkeit, verbunden mit einer höchst geringen Verdunstung, zur Darstellung von Barometern, ferner zur Ausscheidung des Silbers und Goldes in dem Amalgamationsproceß und mit Zinn verbunden zur Belegung des Spiegelglases benutzt.

Silber.

Das Silber findet sich gediegen und verbunden mit Chlor, Schwefel und anderen Metallen und wird aus seinen Erzen durch Zusammenschmelzen derselben mit Blei oder durch Verbindung mit Quecksilber, durch den Amalgamationsproceß, ausgezogen und nachher durch Oxydation (Abtreiben) des Bleis oder durch Destillation des Quecksilbers abgeschieden.

Verbindungen.

Das Silber wird durch Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure in Oxyd (AgO) verwandelt und bei hinreichender Menge von der Säure vollständig gelöst. Das salpetersaure Silberoxyd, welches im wasserfreien Zustand als chirurgisches Aetzmittel (Höllenstein) verwendet wird, dient zur Entdeckung des Chlors in dessen Verbindungen mit Wasserstoff und Metallen, indem es dadurch in Chlorsilber (AgCl) verwandelt wird, welches sich als eine weiße, am Licht dunkel werdende, in Ammoniakwasser lösliche Substanz abscheidet, im trocknen Zustand leicht schmelzbar ist, beim Erkalten hornartig (daher der Name Hornsilber) erstarrt und beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali das reinste Silber giebt. Das salpetersaure Silberoxyd giebt mit Weingeist und concentrirter Salpetersäure vermischt, wie das Quecksilbersalz, knallsaures Silberoxyd, welches aber noch weit leichter zersetzbar ist und als Spielerei zur Verfertigung der Knallfidibus, Knallerbsen und dgl., auch zweckmäßig zur Verfertigung knallender Thürbänder (die

beim Oeffnen der Thüren zerreißen und durch die stattfindende Reibung des Knallquecksilbers die Zersetzung desselben unter heftiger Explosion veranlassen), jedoch auch zu verbrecherischen Absichten für Briefcouverte, welche den Eröffner verstümmeln oder tödten sollen, benutzt wird. Das schwefelsaure Silberoxyd wird in der Glasmalerei angewendet.

Anwendung. Das Silber wird mit $\frac{1}{4}$ (auch mit mehr) Kupfer vermischt und dadurch härter gemacht, ohne dem Glanz und der Farbe Eintrag zu thun, zu Münzen, Schmucksachen und verschiedenen Geräthschaften, aber auch zum Versilbern des Kupfers oder Messings benutzt.

Platin. Das Platin findet sich stets gediegen und immer mit vielen anderen Metallen verbunden in Südamerika und in beträchtlichen Massen am Ural. Um dasselbe rein zu erhalten, wird das rohe Platin bei gelinder Wärme in Königswasser aufgelöst und die helle Lösung mit einer Salmiaklösung vermischt, wobei eine (aber unreine) Verbindung von Platinchlorid mit Salmiak niedergeschlagen wird, die beim Erhitzen alle flüchtigen Bestandtheile abgiebt und Platin zurückläßt, welches nun nochmals auf gleiche Weise behandelt, aber nur in einem verdünnteren Königswasser gelöst wird (über ein kürzeres wohlfeileres Verfahren vergl. man unter dem Verhalten des Kalkes gegen Salze S. 491.). Das Platin wird durch das Glühen jenes Doppelsalzes als eine schwammige Masse erhalten, welche die Eigenschaft hat, die Verbindung des Knallgases einzuleiten und unter Erglühen auszuführen, weßhalb es zu den bekannten Feuerzeugen benutzt wird. Preßt man das Platinschwammige in einem Metallcylinder stark zusammen, erhitzt es dann bis zum Weißglühen und hämmert es im glühenden Zustand, so wird es nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation vollkommen zusammenhängend und verarbeitbar.

Verbindungen. Das Platin bildet mit dem Sauerstoff, Chlor, Schwefel u. s. w. zwei Verbindungen, die auf 1 Misch.-Gew. Metall 1 oder 2 Misch.-Gew. Sauerstoff u. s. w. enthalten.

Das Platinchlorid ($PtCl_2$) bildet mit Chlornatrium ein in Wasser und Weingeist leichtlösliches Doppelsalz, welches als Reagens auf Kali und Ammoniak und deren Salze dient, indem es aus diesen sehr schwerlösliche Doppelsalze von Chlorplatin mit Chlorkalium oder Chlorammonium abscheidet. Wird der Platinchlorid in seiner verdünnten wässerigen Auflösung mit viel kohlensaurem Natron und etwas Zucker oder Weingeist vermischt und das Gemische bis zum Siedpunkt des Wassers erhitzt, so wird unter Aufbrausen alles Platin in der Form eines schwarzen Pulvers niedergeschlagen, welches beim Trocknen sehr viel Sauerstoffgas mechanisch aus der atmosphärischen Luft anzieht und dadurch die Eigenschaft erhält, in Weingeistdampf glühend zu werden oder, wenn dieser mit viel atmosphärischer Luft in Berührung steht, unter Wasserbildung sich in Essigsäure zu verwandeln, eine Eigenschaft, die man jetzt zur Fabrikation eines concentrirten Essigs anwendet.

Anwendung.

Das reine Platin wird jetzt in Rußland und Brasilien zu Geld ausgeprägt und überhaupt wegen seiner Unveränderlichkeit im Feuer, seiner Geschmeidigkeit und Schmiedbarkeit und wegen seiner Unlöslichkeit in den einfachen Säuren zu vielen chemischen und physikalischen Apparaten und Instrumenten verarbeitet und ist in dieser Beziehung ein ganz unentbehrliches Metall geworden; auch benutzt man es zum Verplatiniren des Glases oder Porcellans, indem man eine reine Platinchloridlösung so oft mit Weingeist eindampft, bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr durch Salmiak gefällt wird, dann die Masse in reinem Weingeist auflöst und in die klare Flüssigkeit die mit Platin zu überziehenden Gegenstände eintaucht, worauf man durch Umschwenken die Flüssigkeit auf der Oberfläche gleichmäßig zu vertheilen und zu trocknen sucht und endlich sie einer gelinden, später einer stärkeren Erhitzung über der Flamme von reinem, starkem Weingeist oder in der Muffel eines Porcellanofens aussetzt, wobei das Platin mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt und so fest haftet, daß es sich nur in Säuren bei Berührung mit Zink durch die gebildete galvanische Kette abblättert.

Gold. Das Gold ist das edelste und kostbarste der Metalle und kommt stets gediegen, zuweilen mit Silber und einigen anderen Metallen verbunden, in der größten Menge im südlichen und nordwestlichen Amerika (Peru und Californien) und am Ural vor. Um es rein zu gewinnen, wird es in Königswasser (welches deßhalb auch diesen und den Namen Goldscheidewasser führt) gelöst und von dem dabei sich abscheidenden Chlorsilber getrennt, die helle Lösung aber mit einer frisch bereiteten Eisenvitriollösung vermischt, wobei sich das Gold, aber nicht das Kupfer, als ein feines gelbes oder braunrothes Pulver niederschlägt, welches erst mit verdünnter Salzsäure, später mit reinem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zusammengeschmolzen wird.

Eigenschaften. Das Gold erscheint im reinen Zustand als ein glänzend gelbes Metall und ist so geschmeidig, daß sich 1 Gran desselben zu einem 500 Fuß langen Drath ausziehen und zu einer Folie von 57 Quadratzoll ausschlagen läßt, woher die alte Redensart rührt, daß man mit einem Golddukaten einen Reiter nebst seinem Roß überziehen könne.

Verbindungen. Das Gold löst sich nur in Königswasser und giebt beim Verdunsten dieser Lösung eine braunrothe Masse von Goldchlorid ($AuCl_3$), welches mit den Chloralkalimetallen Doppelsalze bildet. Das Goldoxyd (AuO_3) verhält sich wie eine Sauerstoffsäure und verbindet sich mit allen Sauerstoffbasen zu goldsauren Salzen. Wird die Lösung des Goldchlorides mit Ammoniak vermischt, so scheidet sich goldsaures Ammoniak als eine gelbe, pulverige, beim Reiben und Erhitzen heftig fulminirende Substanz ab, welche deßhalb Knallgold genannt wird. Vermischt man eine sehr verdünnte Goldauflösung mit einer sehr verdünnten Auflösung von Zinnchlorür, so scheidet sich eine eigenthümliche Verbindung von Gold, Zinn und Sauerstoff als ein purpurfarbener Niederschlag (Cassius' Goldpurpur) ab, welcher zum Rubinfärben des Glases und Porcellans dient.

Anwendung. Das Gold wird im Handel als ein allgemeines Tauschmittel, zu Münzen, zu mancherlei Geräthschaften und zu ver-

schiedenen Gegenständen der Zierde und des Luxus angewendet, in den meisten dieser Fälle aber mit Kupfer oder Silber vermischt, was man das Karatiren nennt; die Silberlegirung heißt die weiße, die Kupferlegirung die rothe und die Silberkupferlegirung die gemischte Karatirung, wodurch das Gold eine größere Härte erhält und überhaupt tauglicher zur Verarbeitung und zum Gebrauch wird.

Zinn. Das Zinn findet sich meist mit Sauerstoff verbunden (SnO_2) in dem sog. Zinnstein, woraus es durch Schmelzen mit Kohle in Schacht- oder Flammöfen abgeschieden wird. Das reinste ist das Malacca-Zinn und das englische Korn-Zinn; das sog. Blockzinn und sächsische oder böhmische Berg-Zinn enthalten stets noch etwas Blei, Kupfer, Arsen u. s. w.

Verbindungen. Das Zinn löst sich in Salzsäure mit Entwicklung von Wasserstoffgas auf und giebt beim Verdunsten Zinnchlorür ($SnCl$); die salzsaure Auflösung wird in der Färberei zur Befestigung glänzender Farben benutzt und giebt beim Vermischen mit Salmiak und Verdunsten ein regelmäßig krystallisirtes, luftbeständiges Salz, englisches Zinnsalz oder Zinnsalmiak benannt. Digerirt man das Zinn mit starker Salpetersäure, so verwandelt es sich in ein weißes Pulver, welches Zinnoxyd oder Zinnsäure (SnO_2) ist und zur Bereitung des Email dient; erhitzt man dieses Oxyd mit 3 Misch.-Gew. Schwefel, so bilden sich schwefelige Säure und goldfarbenes Schwefelzinn ($SnO_2 + 3\,S = SO_2 + SnS_2$), welches unter dem Namen Maler- oder Musivgold benutzt wird.

Anwendung. Man verwendet das Zinn zur Darstellung von Kochgeschirren u. s. w., zu welchem Zweck es eigentlich ganz rein sein sollte, und wendet es auch zur Verzinnung kupferner Gefäße und des Eisenblechs an. Das verzinnte Eisenblech wird moirirt, d. h. es erhält eine krystallinische Oberfläche und wird in Metallatlas verwandelt, wenn es bis zum Schmelzen des Zinns erhitzt, dann schnell abgekühlt und hierauf mit einem Gemenge von verdünnter Salzsäure und Sal-

petersäure bestrichen, endlich aber wieder mit Wasser abgespült wird. Die metallene Substanz des Nürnberger Silberpapiers besteht aus Zinn und Zink, doch ist die Fabrikation ein Geheimniß.

Chrom. Das Chrom kommt als Oxyd (Cr_2O_3) im Chromeisen und als Säure (CrO_3) in dem rothen Bleierz vor. Wird das Chromeisen im fein gepulverten Zustand mit Salpeter geglüht, so entsteht chromsaures Kali (KO, CrO_3), welches sich in Wasser mit glänzend gelber Farbe löst, während Eisenoxyd zurückbleibt; wird die Lösung mit so viel Salpetersäure vermischt, daß die Hälfte der in dem chromsauren Kali enthaltenen Basis gesättigt wird, so bildet sich saures chromsaures Kali ($KO, 2CrO_3$), welches in großen, morgenrothen Säulen und Tafeln krystallisirt und einen wichtigen Handelsartikel ausmacht, da es häufig in der Färberei und Kattundruckerei benutzt wird; beide Salze geben mit Bleioxydsalzen schön gelbe oder orangefarbene Niederschläge, welche chromsaures Bleioxyd mit veränderlichen Mengen von Basis sind und als Chromgelb oder Chromorange zu Feuer- und Oelfarben dienen. Zu gleichem Zweck wird das grüne Chromoxyd verwendet, welches durch Glühen des chromsauren Kalis mit Schwefel oder Salmiak erhalten wird.

Anhang.

Abbildung und Beschreibung einiger chemischer und physikalisch-chemischer Apparate.

Volta'sche Säule
in Verbindung mit dem elektrischen Wasserzersetzungsapparat.
(Nebst einigen anderen Experimenten.)

Die Volta'sche Säule, wie sie sich auf vorstehender Zeichnung im Hintergrund zeigt, ist eine Combination mehrerer aus Kupfer, Zink und Säure oder

Salz (welche in Wasser gelöst und in Pappstücken eingesaugt sind) bestehenden elektrischen Ketten, durch welche, je nach der Zahl der einzelnen Ketten und der Größe der Metallplatten, mehr oder minder stark Elektricität hervorgerufen wird, die sich leicht dadurch kund giebt, daß bei der Annäherung der Enden zweier mit Seide überzogener Metalldräthe, von denen der eine an dem negativen oder Kupferpol, der andere aber an dem entgegengesetzten positiven oder Zinkpol der voltaischen Säule befestigt ist, elektrische Funken überspringen. Werden die Dräthe, wie in nebenstehender Zeichnung angegeben, mit den Dräthen einer Vorrichtung in Verbindung gesetzt, die aus einer hufeisenförmig gebogenen und an beiden Seiten offenen, aber mit Korken, in welchen die Dräthe und Gasleitungsröhren luftdicht eingesetzt sind, verschlossenen und mit Wasser vollständig angefüllten Glasröhre besteht, so geht der elektrische Strom durch das in der Glasröhre befindliche Wasser von dem darin befindlichen Ende des einen Drathes zu dem des anderen Drathes über und es tritt zugleich die bereits S. 69. beschriebene Wasserzersetzung ein, indem an dem von rechts nach links gehenden Drath, welcher an dem Zinkpol der Volta'schen Säule befestigt ist, Sauerstoffgas, an dem anderen von links nach rechts gehenden, an dem Kupferpol befestigten Drath aber Wasserstoffgas auftritt; jede dieser Gasarten steigt für sich in den betreffenden Schenkel der Röhre in die Höhe und kann durch die Gasleitungsröhren nach den beiden Gasrecipienten geleitet werden.

Bei experimentellen chemischen Vorträgen werden gewöhnlich diejenigen Versuche, welche mit der Volta'schen Säule anzustellen sind, vereinigt, indem dieselbe ihre Thätigkeit meist nur auf wenige Tage äußert. Man kann dann ihre Wirkung auf den thierischen Körper zeigen, indem man entweder einer einzelnen Person in jede mit Salzwasser befeuchtete Hand einen metallenen Gegenstand, z. B. einen in eine enge Röhre endenden Messingcylinder, giebt und dann mit der linken Hand den engeren Theil desselben an den Kupferpol der Säule legen, hierauf aber mit dem in der rechten Hand befindlichen Cylinder eine der zunächst liegenden Ketten der

Säule berühren und von hieraus nach rechts überstreichen läßt, wobei die elektrischen Schläge im Körper um so heftiger werden, je mehr sich der Experimentator mit dem Metallcylinder dem äußersten Zinkpol nähert; oder man läßt mehrere Individuen sich durch die mit Salzwasser befeuchteten Hände zu einer Reihe verbinden und giebt dem äußersten linken und dem äußersten rechten einen der Metallcylinder in die linke oder rechte Hand, damit das linke Individuum den Kupferpol, das rechte aber den äußersten Zinkpol berühren kann, wobei in dem Moment, wo diese Berührung stattfindet, der elektrische Strom durch die ganze Reihe hindurchgeht und sich jedem einzelnen Individuum durch die kräftige Erschütterung kund giebt. Von den chemischen Wirkungen der Volta'schen Säule lassen sich besonders noch nachstehende hervorheben und ausführen: Giebt man in die hufeisenförmig gebogene Röhre der obigen Zeichnung eine Auflösung von Kochsalz, welche durch Lakmustinktur blau gefärbt ist, und verbindet die in den einzelnen Schenkeln befindlichen Dräthe mit den Leitungsdräthen der Säule, so wird sich an demselben Drath, an welchem sich bei dem ersteren Versuch der Sauerstoff entwickelt, die Flüssigkeit nach und nach roth, an dem anderen Drath aber intensiver blau färben, was dadurch bedingt ist, daß der elektrische Strom gleichzeitig das Wasser und das Kochsalz ($NaCl$) zersetzt und die dabei gebildete Chlorwasserstoffsäure an dem Zinkpole, das Natron (NaO) aber an dem Kupferpole auftritt und jene die rothe, dieses die intensivere blaue Färbung hervorruft. Giebt man auf befeuchtetes Quecksilber etwas festes kohlensaures Ammoniak und bringt dann den einen Leitungsdrath der Säule in das Quecksilber, den anderen aber in das feuchte kohlensaure Ammoniak, so wird sich alsbald das Volumen des Quecksilbers vermehren, indem der elektrische Strom das Ammoniaksalz in der Weise zersetzt, daß einerseits Kohlensäure und Sauerstoff, anderseits aber Ammonium (vergl. S. 151.) abgeschieden wird, welches letztere sich mit dem Quecksilber zu Ammoniumamalgam verbindet. Bringt man an das Ende des einen Leitungsdrathes ein Stück ächtes Blattsilber oder Blattgold und berührt dann das eine oder das andere mit dem Ende

des anderen Leitungsdrathes, so wird sich bei jeder Berührung eine Lichtentwicklung einstellen, welche durch die Verbrennung oder Oxydation des Silbers oder Goldes bedingt ist, ein Proceß, der sich durch keine andere künstliche Erhitzung sie mag noch so hoch sein, einleiten läßt. Ist die Säule sehr kräftig, so kann man auch feinen Platindrath, welcher zwischen die beiden Enden der Leitungsdräthe gebracht wird, zum Schmelzen bringen. Schließlich ist noch zu bemerken, daß es dem englischen Chemiker Hy. Davy im Anfang unseres Jahrhunderts gelungen ist, aus den bis dahin noch unzersetzten Alkalien mittels einer sehr kräftigen, aus einigen Tausenden, aus Silber und Zink bestehenden Plattenpaaren combinirten Volta'schen Säule deren metallische Grundlagen abzuscheiden.

J. W. Döbereiner's Elektromotor.

Nebenstehende Zeichnung stellt den von meinem Vater bei seinen elektrochemischen Versuchen benutzten Elektromotor, welcher sich durch seine Einfachheit und Wohlfeilheit auszeichnet und leicht von Jedem selbst construirt werden kann, im Momente seiner Thätigkeit dar. Wie die Zeichnung angiebt, wird in die linke Hand das Reibzeug (aus einem Stück Leder oder Seide) genommen und in dieses die Glas- oder Porcellanröhre gelegt, dann diese mit der Hand umschlossen und mit dem Daumen und Zeigefinger die Leidner Flasche, über deren einfachste Construktion S. 182. zu vergleichen ist, so gefaßt, daß der Knopf derselben einige Linien von der Röhre absteht. Die Röhre wird endlich mit der rechten Hand rasch

auf= und abgezogen, wobei Elektricität entwickelt und in die Leidner Flasche übergeführt wird.

Vereinfachtes Volta'sches Eudiometer.

Nebenstehende Zeichnung stellt das vereinfachte Volta'sche Eudiometer im Moment der Thätigkeit dar. Die in den äußeren mit Wasser gefüllten Cylinder eingesetzte Verpuffungsröhre ist in der Art gezeichnet, wie sie nach der S. 181. angegebenen Weise vorgerichtet sich darstellen würde, und wird von der linken Hand des Experimentators so hoch gehalten, daß sie bei der mit einer Erschütterung verbundenen Verpuffung des in ihr enthaltenen Knallgases nicht auf den Boden des Cylinders gestoßen und verletzt werden kann. Die Leidner Flasche hat der Experimentator mit der rechten Hand gefaßt und zugleich mit dem Leitungsdrath verbunden, wodurch die in jener gebundene Elektricität bei der Annäherung an den Knopf der zweiten Nadel bestimmt wird, durch diese zu gehen und innerhalb der Verpuffungsröhre nach der Spitze der ersten Nadel überzuspringen und so das Knallgas zu entzünden.

Handluftpumpe für chemische Operationen.

Vorstehende Zeichnung stellt eine kleine Luftpumpe in dem Moment dar, wo die unter einer Glocke befindliche atmosphärische Luft möglichst aus dieser entfernt werden soll, um entweder die S. 168. angeführten Versuche zu zeigen oder Auflösungen bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume zu verdunsten. Die Luftpumpe mit der langen Verbindungsröhre (nach dem Teller) kann zur Füllung des S. 90. beschriebenen Knallgebläses, überhaupt aber zum Exandliren und Comprimiren der verschiedenen Gasarten benutzt werden, wenn für letztere Fälle die lange Röhre abgeschraubt wird; will man exandliren, so wird das die Gasart enthaltende Gefäß an den linken Hahn, beim Comprimiren aber an den rechten Hahn angeschraubt. Ist der linke Hahn geöffnet, so wird beim Heben des Luftpumpenstempels die Gasart aus dem links angeschraubten Gefäß nach dem in-

neren Raum des Pumpenstiefels gehoben und läßt sich nach dem Schließen des linken Hahnes und Oeffnen des rechten in die freie Luft oder in ein angeschraubtes Gefäß leiten und comprimiren.

Gasabsorptionsapparat.

Vorstehende Zeichnung stellt einen Apparat, wie er zur Absorption von Gasarten in Wasser oder anderen Flüssigkeiten, z. B. zur Darstellung des Ammoniakwassers (s. S. 146.), der wässerigen Salzsäure (s. S. 307.) oder schwefeligen Säure u. s. w. benutzt werden kann, um möglichst reine Lösungen zu gewinnen. Die Zeichnung des Ofens versinnlicht die S. 251. angegebene Beschreibung eines chemischen Ofens mit Benutzung des Sandbades, in welchem hier der Kolben (für andere Fälle aber auch die Retorte) eingesetzt ist, der das Gas ausgebende Gemische, z. B. Salmiak und Kalk, Kochsalz und Schwefelsäurehydrat (für Chlor auch zu-

gleich Braunstein oder auch nur diesen und Salzsäure) oder Braunstein und Schwefelpulver u. s. w. enthält und durch in den Feuerraum des Ofens gegebene glühende Kohlen nach und nach erhitzt wird. Zur Unterhaltung des Luftzuges im Ofen befinden sich in dem oberen Kreisrand des Sandbades Oeffnungen, welche verschlossen werden können. In die Oeffnung des Kolbens ist mittels des durchbohrten Korkes nach links die gebogene Sicherheitsröhre, nach rechts die zweischenkelige Gasleitungsröhre eingesetzt; in dem gebogenen Theil der ersteren befindet sich etwas Wasser oder Quecksilber, damit bei eintretender Luftverdünnung in dem Kolben die äußere Luft nachströmen kann, indem sich das Wasser oder Quecksilber nach der Kugel hebt und hier das Durchströmen der Luft zuläßt, bei vorkommender Verstopfung der Gasleitungsröhre aber die in dem Kolben comprimirte Gasart ausströmen kann, indem sie das Wasser oder Quecksilber nach dem Trichter hebt. Die entwickelte Gasart streicht bei gehörigem Gang der Operation durch die erste Gasleitungsröhre nach der kleineren Woulff'schen Flasche, wo sie durch das wenige darin befindliche Wasser gewaschen wird und nach der Sättigung desselben durch die zweite Gasleitungsröhre in die zweite und von dieser, wenn das Wasser gesättigt ist, durch die dritte Gasleitungsröhre in die dritte Flasche u. s. w. übergeht und ein etwa entweichender Theil der Gasart endlich in dem äußersten Cylinder absorbirt wird. Die beiden größeren Flaschen werden bei denjenigen Gasarten, deren Absorption mit Wärmeentwicklung verbunden ist, in ein weites mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß, wie vorstehende Zeichnung angiebt, gestellt, um möglichst kühl gehalten zu werden. Die in den Woulff'schen Flaschen in deren mittelste Oeffnung eingesetzten engen Röhren dienen als Sicherheitsröhren, indem sie bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reichen und bei eintretendem luftverdünnten Raume atmosphärische Luft einströmen lassen, bei Luftcompression, die sich durch das Steigen der darin befindlichen Flüssigkeit kund giebt, über den Spiegel der Lösung gehoben werden, wo sich dann innerer und äußerer Luftdruck ausgleichen kann.